



TITLE:

絶縁体スピングラスRb<sub>2</sub>Mn(1-x)Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性(修士論文(1981年度))

AUTHOR(S):

楡, 孝

---

CITATION:

楡, 孝. 絶縁体スピングラスRb<sub>2</sub>Mn(1-x)Cr<sub>x</sub>Cl<sub>4</sub>の磁性(修士論文(1981年度)). 物性研究 1982, 38(4): 225-265

ISSUE DATE:

1982-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/90762>

RIGHT:

---

 修士論文 (1981 年度)
 

---

絶縁体スピングラス  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の磁性

北海道大学・理 榆 孝

## 概 要

競合する強・反強磁性交換相互作用をもつ絶縁性混晶  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  について、帯磁率測定、磁化測定、中性子回折、高周波帯磁率測定の実験を行なった。これらの結果より、この混晶の中間濃度付近の低温において、スピングラス状態が実現していることが明らかになった。スピングラス状態とは、磁氣的原子が全くランダムな方向を向いて凍結してしまった状態のことで、磁性不純物を含む希薄合金（金属スピングラス）において種々の報告がなされている。しかし、この金属スピングラスとは機構の異なる、強磁性体と反強磁性体の絶縁性混晶におけるスピングラス（Site model 絶縁体スピングラス）としては、これが最初の実験例であろう。

また、凍結温度の周波数依存性より、スピングラス状態への転移についての考察も試みた。

## 目 次

## 概 要

## 目 次

## § 1 序 論

§ 2  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  の結晶構造及び磁氣的性質

## § 3 実験方法

## 3-1 試料作製

## 3-2 帯磁率測定

## 3-3 磁化測定

## 3-4 中性子回折

## 3-5 高周波帯磁率

## § 4 実験結果

## 4-1 帯磁率

榆 孝

4-2 磁化過程

4-3 中性子回折

4-4 高周波帯磁率

4-5 凍結温度の周波数依存性

## §5 考 察

5-1  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の磁性

5-2 スピングラス状態への転移

謝 辞

参考文献

## §1 序 論

物性物理学の研究テーマは、より単純な対称性から、より複雑な対称性へと発展してきた。そして今、最も熱心に研究されているのが、アモルファス半導体やスピングラスといったほとんど対称性のない、いわゆるランダム系についてであろう。

磁性におけるランダム系の研究も日増しに盛んになる様相を呈し、種々の研究報告がなされている。ここに報告する絶縁性混晶  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の磁性もまた、ランダム磁性体の典型的な一例であろう。強磁性交換相互作用を担う Cr イオンと反強磁性交換相互作用を担う Mn イオンが結晶中にランダムに配列されるために、既成の強磁性とか反強磁性等とは異なった磁気的性質を示すであろうことが期待される。

さて、この  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  のランダム系としての性格、あるいはこの研究の意義を明確にするために、ランダム磁性体の大まかな分類をしておこう。

- 1) 磁気的原子の配列が結晶格子点上にない、いわゆる非晶質固体であるもの
- 2) 磁性を示さない金属中に磁気的原子が点在しているもの（金属スピングラス）
- 3) 結晶格子点上に2種類以上の原子がランダムに配列されているもの（絶縁体スピングラスはこれにあたる）
- 3) については、さらに2つに分けることができ、

3-a) Site model : 2種類以上の磁気的原子が格子点上にランダムに配列されたもの

3-b) Bond model: 磁気的原子は1種類であるがその間を結ぶ交換積分が2種類以上あり、  
それらがランダムに配列されたもの

ここでスピングラスとは、磁気的原子のスピンが全くランダムな方向を向いて凍結してしまう<sup>1)</sup>磁性体のことである。2)の金属スピングラスにおいては、1975年に Edwards と Anderson

によって、新しい型の秩序相の存在が示唆されて以来、非常に多くの研究報告がなされているが、今のところ秩序相の存在を明確に証明する実験結果は得られていない。この金属スピングラスの起源は、RKKY 相互作用と呼ばれる、振動しながら距離  $r$  について  $1/r^3$  で減衰する比較的長距離な相互作用であるとされている。しかし、これとは異なった機構によってもスピングラス状態が実現するというのが、Matsubara らの GLP 理論<sup>2)</sup>や Oguchi らの ROP 理論<sup>3)</sup>等によって提案された。それは、最近接イオン間の相互作用が支配的な系で、強磁性・反強磁性交換相互作用が競合する場合に起こり得るというもので、絶縁体の混晶において予想される。このような種類のスピングラス（絶縁体スピングラスあるいは絶縁性スピングラス）には、3-a) Site model と 3-b) Bond model の 2 つが考えられるがこれらについての実験報告はほとんどなく、わずかに Bond model において、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}^{4)}$  が報告されているにすぎない。 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  は、Site model におけるおそらく初めての実験報告<sup>5)</sup>であろうと思う。

Site model におけるスピングラスの機構を、模型化して (Fig. 1) に示した。

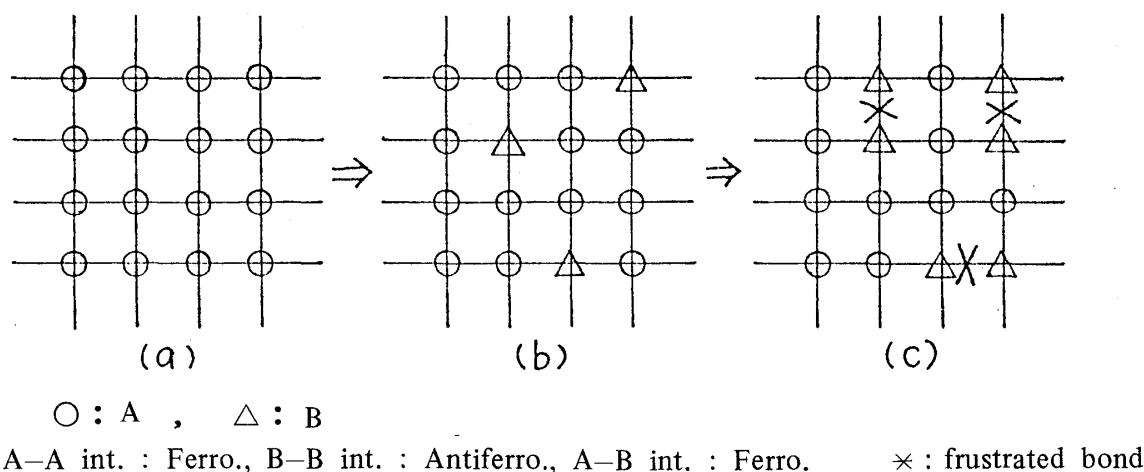


Fig. 1

この図は、A-A 間の交換相互作用が強磁性、B-B 間の交換相互作用が反強磁性、A-B 間の交換相互作用が強磁性で、全ての相互作用は最近接イオン間にだけあるとした場合を示したものである。A の pure の結晶を B に少しずつ混ぜていくと、1-(b) 図のように A の中に B が点在する状態になる。この場合は、A-B 間の相互作用が強磁性なので、スピンは全て同じ方向を向いて安定するが、B の濃度が増えていくに従って、1-(c) 図のように B-B が対をなしている状態が出現するようになる。このようなイオン配置では、B と A の間の相互作用を満足させるように B のスピンの向きを決めると、B-B 間の相互作用を満足させてやることはできない。このようにイオンのスピンの向きが限られた方向を向くことによって、周りの全てのイオンとの間の相互作用を最低エネルギー状態に保つことができないことを「フラ

榆 孝

ストレーション” と言い、このフラストレーションによって、このような絶縁体におけるスピングラス状態が実現されるものと考えられている。

我々は、このような Site modelの典型的な例であることが期待される強磁性体  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  と反強磁性体  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  の絶縁性混晶  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  について種々の実験を行なった。

帯磁率、磁化過程の測定並びに中性子回折の結果は、中間濃度付近の低温においてスピングラス状態が実現していることを強く示唆するものであった。また、交流帯磁率及び高周波帯磁率の測定結果より求めた凍結温度と周波数の関係より、スピングラス状態への転移についても考察を行なった。

§ 2 において、 $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  と  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  の結晶構造並びに磁氣的性質について述べ、§ 3 に実験方法、§ 4 に実験結果とその解説をまとめ、§ 5 において、それらの結果をもとに、この混晶系の磁氣的性質を議論し、さらにスピングラス状態への転移について考察する。

## § 2. $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ と $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$ の結晶構造及び磁氣的性質

反強磁性体  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と強磁性体  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  はともに  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type の結晶構造を持つ絶縁性結晶<sup>6),7)</sup>である。結晶構造を Fig. 2a. b に、格子定数を Table 1 に示した。

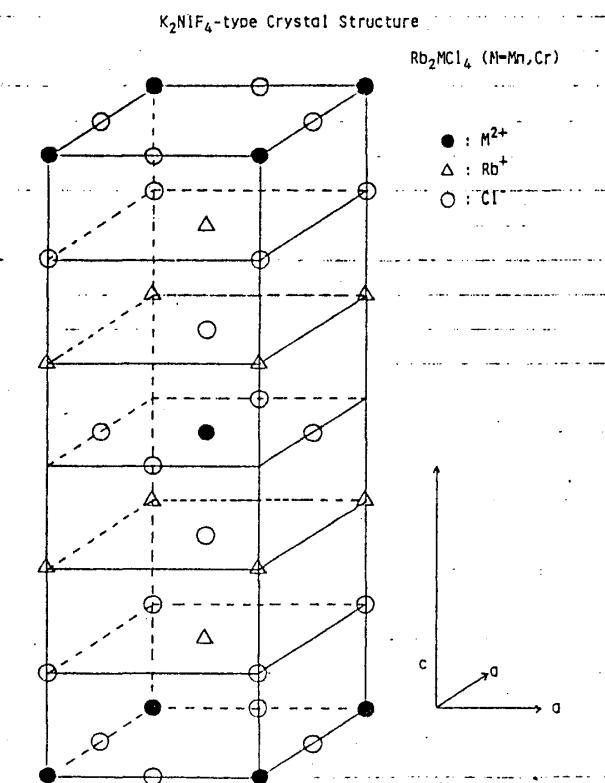


Fig. 2a

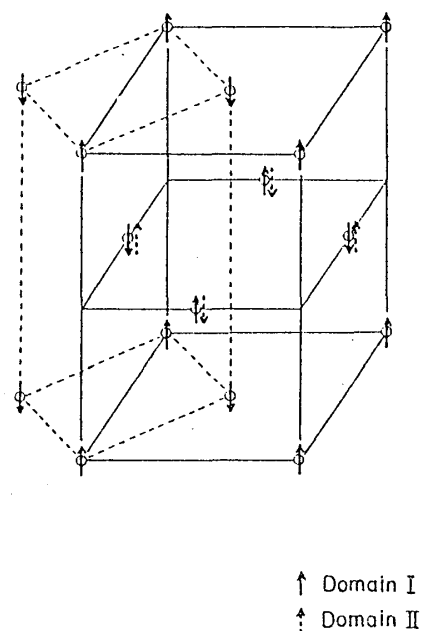


Fig. 2b

Table. 1

	$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$	$\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$
	Antiferro	Ferro.
Critical Point	$T_n = 57\text{K}^{10)}$	$T_c = 52.4\text{K}^{9)}$
Crystal Structure	$\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type $a = 5.05\text{\AA}^{10)}$ $c = 16.18\text{\AA}$	$\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type $a = 5.09\text{\AA}^{11)}$ $c = 15.72\text{\AA}$
Spin Direction	$c$ -axis	$c$ -plane
$S$	$5/2$	$2$
$J$	$-6.2\text{K}^{6)}$	$7.58 \pm 0.32\text{K}^{9)}$
Anisotropy energy	dipolar $E_{\parallel c} \simeq -2E_{\perp c}$ $E_{\parallel c} \sim 10^{-16} \text{ erg}^{10)}$	single ion $P = 0.34 \pm 0.05\text{K}^{9)}$ $D = 0.91 \pm 0.14\text{K}$

$$\mathcal{H} = -J \sum_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j + D \sum_i S_i^x{}^2 - P \sum_i S_i^z{}^2$$

$\text{Rb}_2\text{MCl}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Cr}$ ) の  $\text{M}^{2+}$  イオンは Chemical unit cell の各コーナーと体心にあり、各々  $c$  面内の 4 つの  $\text{Cl}^-$  イオンと  $c$  軸上の 2 つの  $\text{Cl}^-$  イオンによって 8 面体的に囲まれている。全体のイオンの配列は  $c$  軸に対して垂直に層を成している。また、磁性イオン ( $\text{M}^{2+}$  イオン) を含む面と面の間に、非磁性イオンからなる 2 つの層があることと、 $c$  軸の長さが  $a$  軸の約 3 倍であることから、2 次元磁性体の特徴を示す。

$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  はともに Heisenberg 磁性体で、<sup>8), 9)</sup> 中性子回折の散乱強度の温度変化<sup>10), 11)</sup> や帯磁率の温度依存性<sup>5)</sup> において、2 次元磁性体の特徴を顕著に現わすが、臨界温度以下においては 3 次元オーダーする。これは小さいながらも無視できない面間相互作用が存在するためと思われる。また、これらの臨界温度は、 $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  が  $T_N \simeq 57\text{K}^{10)}$ 、 $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  が  $T_c \simeq 52.4\text{K}^{9)}$  である。

$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  は、dipolar energy による異方性があり、スピンを  $c$  軸方向にそろえている。<sup>10)</sup> また、 $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  は single ion type の異方性によって、 $c$  面が磁化容易面になっている。<sup>9)</sup>

主な磁氣的性質を Table 1 に, Magnetic unit cell を Fig. 2b に示した。尚, Fig. 2b の図中の矢印は  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  におけるもので, この磁気構造には等価な domain が 2 つあることが報告されている。

$\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  は, 格子定数もほとんど等しい同晶型であり, とともに絶縁体で, 低温において  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  は反強磁性に,  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  は強磁性にオーダーすることから, これらの混晶は絶縁体スピングラスにおける site model の典型的な例になりうることを期待できる。

### § 3 実 験 方 法

#### 3-1 試料作製

$\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の試料作製は以下の手順で行なった。尚, この試料作製にあたって  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  の単結晶成長についての論文<sup>14), 15)</sup>を参考にした。

試薬特級の  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  をパイレックスチューブに詰め, 室温にてロータリーポンプで 2, 3 日かけ脱水し, さらに, ディフュージョンポンプで,  $100^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  まで熱しながら脱水する。

99.9% の純度の  $\text{RbCl}$  と 99% の純度の  $\text{CrCl}_2$  も, 各々  $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  まで熱しながら, ディフュージョンポンプで脱水する。

脱水した  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_2$ ,  $\text{RbCl}$  を, 作りたい試料 ( $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$ ) の濃度に合わせて混合し, 乳鉢にてよく混ぜ合わせる。この作業は窒素ガスを中通してあるドライボックスの中で慎重に行なう。

混合された  $[2\text{RbCl} + (1-x)\text{MnCl}_2 + x\text{CrCl}_2]$  を, 内側をカーボンコーティングした石英管に入れ, ディフュージョンポンプで真空引きする。中の圧力が  $10^{-5}$  Torr 以下になったら, 石英管の温度を段階的に上げながら, さらに真空引きをする。温度が約  $300^\circ\text{C}$  で, 圧力が約  $10^{-6}$  Torr になったところで, 一旦室温にもどし, 封じ切る。尚, 石英管の内側のカーボンコーティングは,  $\text{Cr}$  がシリカと反応する<sup>15)</sup>ため, プロパンガスをアンブルの中に封入し, 外側からバーナーであぶることによって行なった。但し, このコーティングは厚く付き過ぎないように注意しなければならない。コーティングが厚過ぎると, 結晶化させる段階で, 気泡がコーティングの隙間に付着し, 単結晶化を妨げる要因になるからだ。

以上の一連の作業は,  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$ ,  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  のいずれも水を吸い易く酸化され易い性質があるため, 非常に慎重に行なった。

このようにして用意された石英管を, 垂直に立てられた炉の中に入れ, 約 20 時間程溶融させておき, ブリッジマン法で結晶化させる。ここで用いたブリッジマン法は炉の中の温度勾配

を利用するもので、石英管の位置は固定し、炉全体の温度をコントロールして下げていくものである。炉の中の温度分布 (Fig. 3) より、石英管の先端を炉の中心より、約 10 cm 下に設置した。結晶化させるときの温度の下げ方は約  $5^\circ\text{C}/\text{h}$  であるが、過冷却状態にならず、石英管の先端にうまく単結晶の種ができ、それが少しずつ成長するように、先端の温度が試料の融点になるまでは、比較的急激に温度を下げた。

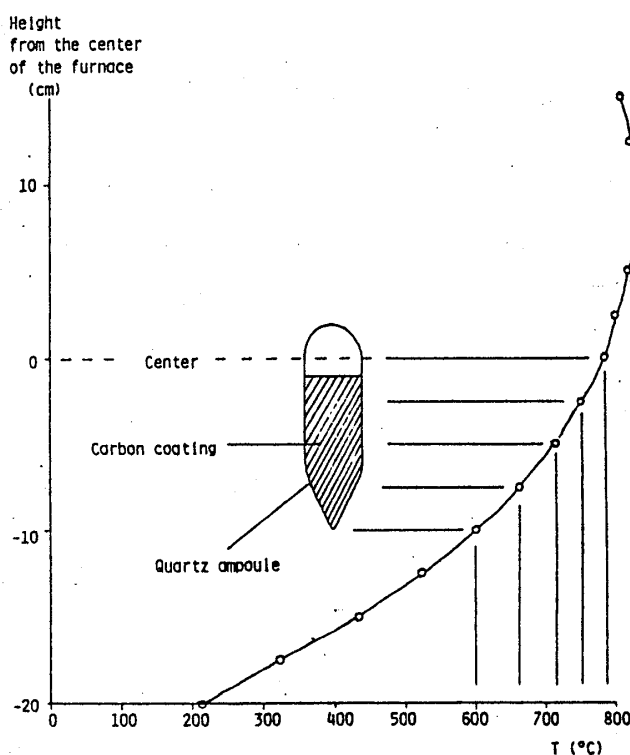


Fig. 3 Temperature gradient in the furnace and the position of a quartz ampoule.

以上の手順によって、まず  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  を作製した。3 回目にて、かなり大きな ( $10\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ ) 透明なオレンジ色の単結晶ができた。この単結晶は透明であることと、へき開があることから容易に判別できる。さらに  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の Cr 濃度  $x$  が  $0.03$ ,  $0.05$ ,<sup>\*</sup>  $0.1$ ,<sup>\*</sup>  $0.2$ ,<sup>\*</sup>  $0.21$ ,  $0.3$ ,<sup>\*</sup>  $0.35$ ,<sup>\*</sup>  $0.38$ ,  $0.45$ ,<sup>\*</sup>  $0.58$  (<sup>\*</sup>は仕込み濃度, 他は化学分析によって決めた) のものを作ったが,  $x$  が大きくなるに従って大きな単結晶を作るのが困難であった。これは  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  の単結晶を作るのがひどく難しい<sup>15), 16)</sup> ことと関係があるようだ。その後、まず  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  の単結晶を作ってから、それらを粉末にし混ぜ合わせて、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の単結晶を作った方が、大きな単結晶が得られ易いということがわかった。§ 4-4, § 4-5 における帯磁率測定に使った  $x = 0.4$ ,<sup>\*</sup>  $0.45$ ,<sup>\*</sup>  $0.5$ <sup>\*</sup> の試料はこの方法によるものである。



尚, 得られた混晶は, 中性子散乱及び ESR でわかる範囲において homogeneous であった。この混晶中に  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  あるいは  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  のかなり大きな ( $\geq 100\text{\AA}$ ) クラスターができているとすれば, 中性子回折や ESR の測定において, 各々の pure の結晶の磁氣的性質が何らかの形で現われるはずである。しかし, 例えば  $x = 0.58$  の中性子散乱には,  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  のような反強磁性の対称性や,  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  のような強磁性の対称性は現われない。このことは, 他の試料や ESR においても検証されており, これらの混晶の中には少なくとも, 数百  $\text{\AA}$  以上のサイズのクラスターは存在しないと言える。また, 中性子回折で求めた  $x = 0.1, 0.3, 0.58$  の格子定数 (Table. 2) が, ほぼ濃度に応じたものになっていることや, 散乱パターンの半値幅が濃度によらずほとんど一定であることも homogeneity を保障するものであろう。

Table. 2  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の格子定数

	$x = 0$	$x = 0.1$	$x = 0.3$	$x = 0.58$	$x = 1$
$a$	5.05	5.1	5.1	5.1	5.09
$c$	16.18	16.2	16.1	15.9	15.72

### 3-2 帯磁率測定

帯磁率は 200 mg 程度の単結晶試料を用いて, 交流法で測定した。サンプルに交流磁場  $h(t) = h_0 \sin \omega t$  をかけるとき, サンプルの断面積 ( $S$ ) を横切る磁束を  $\Phi(t)$  とすると pick up コイルに生ずる起電力 ( $E(t)$ ) は

$$E(t) = -n \frac{d\Phi(t)}{dt} = -n S \omega (1 + 4\pi\chi) h_0 \cos \omega t \quad (3-1)$$

で与えられる。ここで  $n$  は pick up コイルの巻き数である。pick up コイル中にサンプルがある時とない時の出力の差をとれば

$$\Delta E = n S \omega \cdot 4\pi\chi h_0 \quad (3-2)$$

となり, 帯磁率が求められる。実際の帯磁率の絶対値は, 標準試料 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) で決めた比例定数によって求めた。尚, 一般に交流帯磁率は  $\chi = \chi' - i\chi''$  と表わされ, 虚数部分を含むが, これは位相の遅れに対応する。今回の測定では Lock-in Amp. を使って位相を合わせ, 帯磁率の実数部分のみをとり出した。

振幅約 3 Oe, 周波数 20 ~ 2000 Hz の交流磁場で帯磁率を測定し, サンプルに直に接触さ

せた Au(Fe : 0.07%) - Ag 熱電対で温度を測定した。測定装置の概略図を Fig. 4 に示した。

尚、現在はコンピューター制御による完全自動測定がなされている。これは、温度を設定し、温度コントローラーによって温度を安定させ、その温度を読み取り、サンプルがコイル内にあるときの起電力を測定し、Stepping Motor によってサンプルを引き上げ、空のときの起電力を測定し、帯磁率を求め、温度とともに記録し、X-Y レコーダーに打ち出すという一連の操作を全てコンピューターによって制御するもので、この測定系の概略図を Fig. 5 に示した。

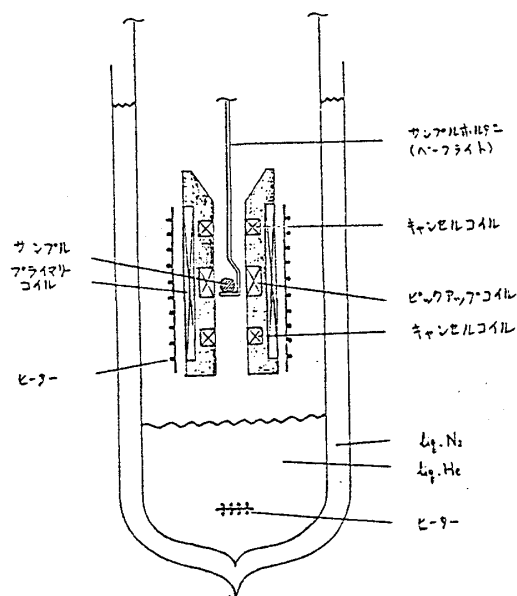


Fig. 4 帶磁率測定装置

### 3-3 磁化測定

磁化は、我々の研究室で試作した磁化測定装置<sup>17)</sup>と 60 kOe の超電導マグネットを使って測定した。尚、試料は  $x = 0.21$ , 0.3 及び 0.58 の 200 mg 程度の単結晶を用いた。この測定方法は、一定周期で連続的に試料を引き抜いて、検出コイルに誘起する交流の誘導起電力を検出するもので、この測定においては、10 Hz の振動数でクランクを回転させ、コネクティング・ロッドによって往復運動に変換し、ピックアップコイルにて起電力を検出した。装置の概略を Fig. 6 に示す。クランクの半径を  $a$ 、コネクティング・ロッドの長さを  $b$  とすると、サンプルの位置は定数を除いて時間的に

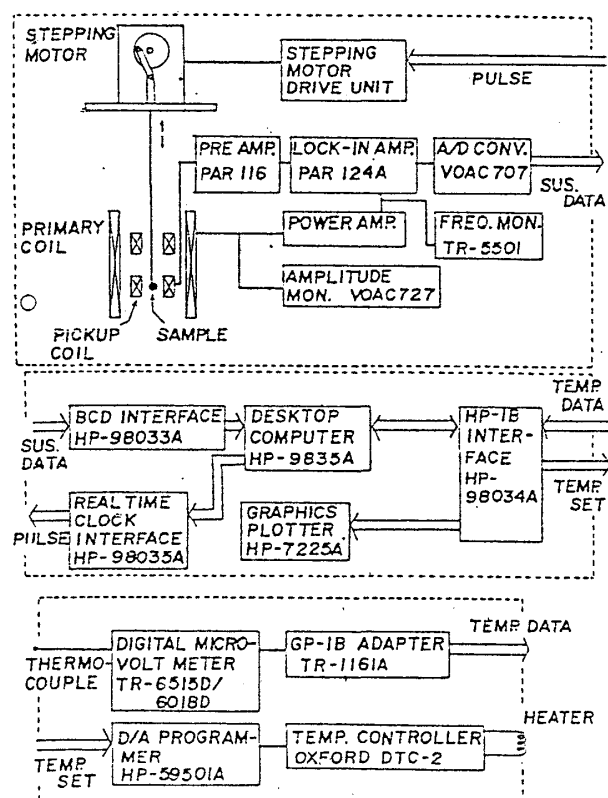


Fig. 5 帯磁率測定系

$$y(t) = a \sin \omega t + \sqrt{a^2 \sin^2 \omega t - a^2 + b^2} \quad (3-3)$$

と変化する。サンプルが(3-3)式の運動をすれば、磁化も同じ時間変化をし、ピックアップコイルに生じる起電力 $V(t)$ は

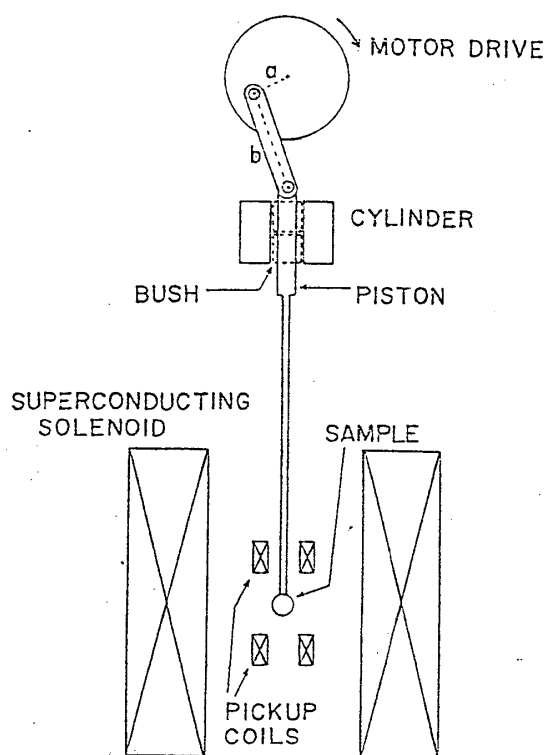


Fig. 6 磁化測定装置

$$V(t) = \alpha \frac{dM}{dt} \quad (3-4)$$

より

$$V(t) = a\omega M_0 \alpha [\cos \omega t + \text{higher harmonics of } (\omega t)] \quad (3-5)$$

と与えられる。ここで、 $\alpha$  は装置に固有の定数である。この交流起電力を交流電圧計を用いて直流に交換すると、サンプルの磁化に比例した出力が得られ、標準サンプルを用いて得られた比例係数によって磁化が求められる。実際の測定においては、磁場を連続的に変化させ、その磁場と磁化を X-Y レコーダーに出力させ、磁化曲線を得る。

### 3-4 中性子回折

中性子回折の実験は、東大物性研平川研究室の協力を得、日本原子力研究所東海研究所の 3 号炉 (JRR-3) 並びに 2 号炉 (JRR-2) で行なった。3 号炉においては、 $2.50\text{\AA}$  の波長で、2 軸のスペクトロメーターを使い、モノクロメーターには Ge (111) 反射を用いた。また 2 号炉においては、 $2.44\text{\AA}$  及び  $1.64\text{\AA}$  (臨界散乱) の波長で、3 軸のスペクトロメーターを使い、モノクロメーターにはパイログラファイトの (002) 反射を用いた。試料は  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の Cr 濃度  $x$  が 0.03, 0.1, 0.2, 0.35 のものは単結晶で、 $x$  が 0.3, 0.58 のものについては単結晶と粉末試料を用いて行なった。この実験は磁気散乱によって、磁性イオンのスピン構造を調べる

のが主な目的であった。

磁気散乱は、中性子のスピン  $\mathbf{S}_N$  とイオンのスピン  $\mathbf{S}$  との間の磁気双極子相互作用

$$V_d = \frac{2g_N\mu_N\mu_B}{r^3} \left( \mathbf{S}_N \mathbf{S} - 3 \frac{(\mathbf{S}_N \cdot \mathbf{r})(\mathbf{S} \cdot \mathbf{r})}{r^2} \right) \quad (3-6)$$

の散乱ベクトル  $\mathbf{s}$  のフーリエ成分  $\int e^{i\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}} V_d d\mathbf{r}$  で計算され、その散乱振幅  $b_m$  は

$$b_m = 2 \left( \frac{1.91e^2}{mc^2} \right) S f_m \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{S}_N \quad (3-7)$$

となる。 $f_m$  は磁気形状因子、 $\mathbf{q}$  は磁気相互作用ベクトルである。 $\mathbf{q}$  は、イオンにおける磁気モーメントの方向と、散乱ベクトル  $\mathbf{S}$  の方向の単位ベクトルを各々  $\mathbf{e}$ ,  $\mathbf{k}$  とすると、

$$\mathbf{q} = \mathbf{e} - \mathbf{k} (\mathbf{e} \cdot \mathbf{k}) \quad (3-8)$$

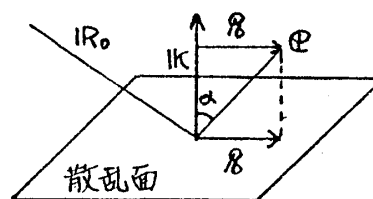
で定義される。 $\mathbf{q}$  の大きさは  $\mathbf{e}$  と  $\mathbf{k}$  のなす角を  $\alpha$  とすると

$$|\mathbf{q}| = \sin \alpha \quad (3-9)$$

となるので散乱強度を観測することによって、磁気構造を知ることができる。

磁気散乱や臨界散乱強度の温度変化の測定においては、 $\text{Au}(\text{Fe} : 0.07\%) - \text{Ag}$  熱電対によって温度を測定した。

尚、この中性子回折によって、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の各濃度における格子定数を求める（前述の Table 2 に示す）と共に、この混晶の homogeneity も確めた。



### 3-5 高周波帯磁率測定

この実験は、スピングラスへの凍結温度と思われる帯磁率のカスプの位置の周波数依存性を調べるために行なったもので、LC共振を利用して、共振周波数のずれより、帯磁率を求める装置を作製し、その装置を用いて約900 kHz, 2MHz, 10MHzの周波数で測定を行なった。

この装置は、NMR用の発振器とサンプルを出し入れしてL(インダクタンス)を変化させるためのコイル、並びにfrequency counterからなる発振系と、コイルのまわりのヒーターとそのための定電流電源、並びにサンプルホルダーに取り付けられた熱電対とμV電圧計からなる。コイルとサンプルホルダーはクライオスタットの中に置かれ、サンプルホルダーを上下させることによって、サンプルをコイル内に出し入れする。コイルは中をくり抜いてある芯にき

榆 孝

っちりと巻かれ、この芯は非磁性体であること、絶縁体であること、低温に強いことからベークライトを用いている。またサンプルのコイルに対する体積比を稼ぐため、ベークライトは非常に薄く加工してある。サンプルホルダーもまた同じ理由でベークライトを用いており、強度、熱伝導性のかね合いから上部はキプロニッケルにつながれている。但し、ベークライト部分はかなり長くなければならない（この装置においては約 30 cm）。なぜなら、キプロニッケル部による表皮効果によって、共振周波数が影響を受けるからである。またヒーターは、コイルの囲りに絶縁してかぶせてある無数の穴のあいたステンレス管に巻いた。これは、ある程度熱容量のあるものを介した方が温度コントロールがし易いと考えたからである。熱電対は低温における精度のよい  $\text{Au}(0.07\% \text{Fe}) - \text{Cu}$  を、サンプルに直に付けて用い、規準点はサンプルホルダーの先で液体 He につかっている。測定系の概略図を Fig. 7 に、クライオスタットに入る末端の測定装置を Fig. 8 に示す。

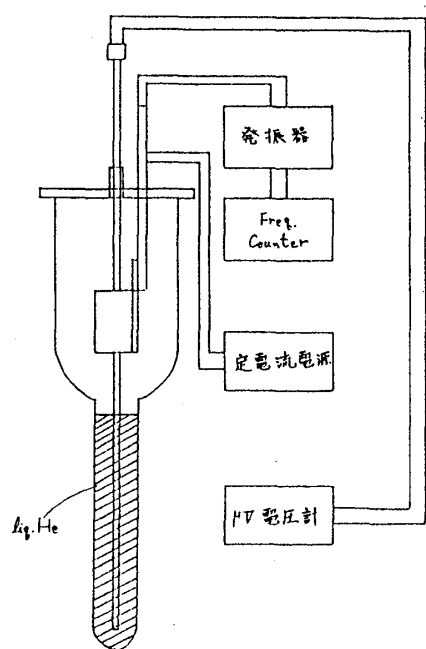


Fig. 7

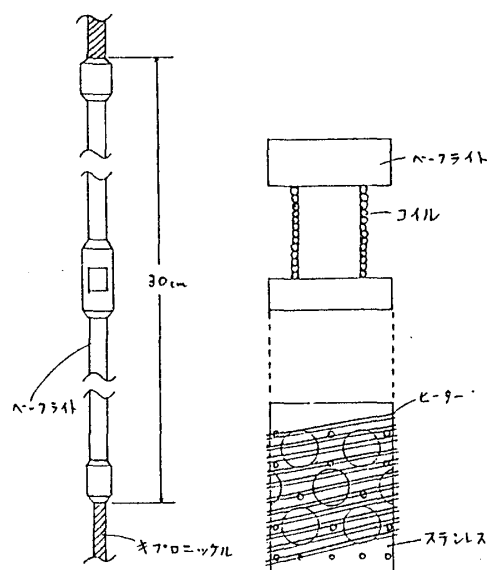


Fig. 8

この測定の原理は、コイルの中にサンプルを出し入れし、コイル内の透磁率の変化、すなわちコイルのインダクタンスの変化によって共振周波数がずれるのを測定するもので、コイルの内部にサンプルがないときと、あるときの共振周波数よりサンプルの帯磁率を決定することができる。

サンプルをコイルの中に入れてない（空の）ときの共振周波数は

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_0 C}} \quad (3-10)$$

である。インダクタンスは

$$L_0 = \alpha \mu_0 \quad (3-11)$$

であるが、コイル内部の透磁率はほぼ真空の透磁率 ( $\mu_0 = 1$ ) とみなしてよいので、

$$L_0 = \alpha \quad (3-12)$$

となる。サンプルをコイルの中に入れたときの共振周波数は

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (3-13)$$

で、このときのインダクタンスは

$$L = \alpha(1-\beta)\mu_0 + \alpha\beta(1+4\pi\chi) = \alpha + \alpha\beta 4\pi\chi \quad (3-14)$$

である。ここで  $\beta$  は、サンプルのコイルに対する体積比。(3-14), (3-13), (3-12) (3-10) より

$$\chi = \frac{L-\alpha}{4\pi\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi\alpha\beta} \left( \frac{1}{4\pi^2 C f^2} - \alpha \right) = \frac{1}{4\pi\beta} \left\{ \left( \frac{f_0}{f} \right)^2 - 1 \right\} \quad (3-15)$$

となり、 $f_0$  と  $f$  を測定することにより帯磁率を求めることができる。実際の測定は、400 mg 程度の単結晶を用いて  $c$  面方向に磁場がかかるようにし、絶対値は鉄ミョウバンを標準試料として、比例係数を求め計算した。尚、一般に交流透磁率は  $\mu = \mu' - i\mu''$  と表わされ、虚数部分を含むが、インダクタンス  $L_0$  の中に透磁率  $\mu' - i\mu''$  のサンプルを挿入すると、そのインピーダンス

$$Z_0 = R_0 + i \left( \omega L_0 - \frac{1}{\omega C_0} \right) \quad (3-16)$$

は、

$$\begin{aligned} Z &= R_0 + i \left\{ \omega L_0 (\mu' - i\mu'') - \frac{1}{\omega C_0} \right\} \\ &= R_0 + \omega L_0 \mu'' + i \left( \omega L_0 \mu' - \frac{1}{\omega C_0} \right) \end{aligned} \quad (3-17)$$

となる。従って、共振周波数は  $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{L_0 C_0}}$  から  $\omega = \frac{1}{\sqrt{\mu' L_0 C_0}}$  へと変化し、 $\mu'$  のみを

榆 孝

測定していることになる。ちなみに、 $\mu''$ は $Q$ 値の変化に寄与する。

この装置を使って、周波数 10.4MHz で測定した鉄ミョウバンの帯磁率を Fig. 9a, b に示した。図の破線は Curie law を示すもので、かなりよく一致している。

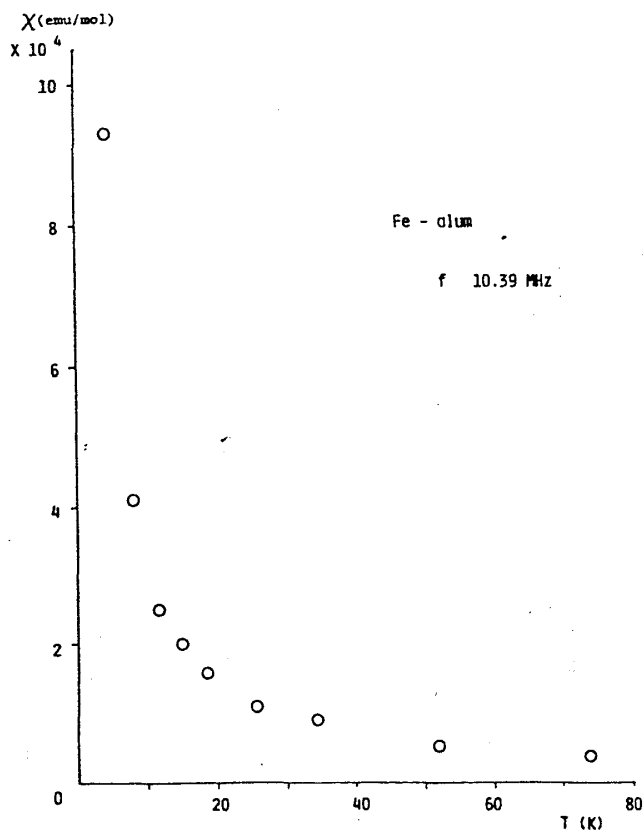


Fig. 9a

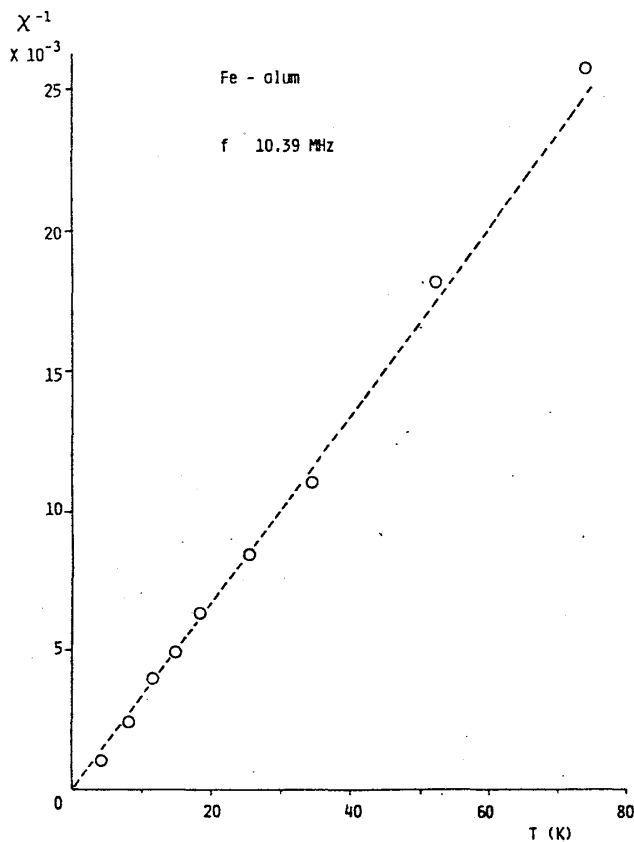


Fig. 9b

## § 4 実験結果

### 4-1 帯磁率

$\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の  $x = 0.03$  の試料の帯磁率の温度変化を  $f = 200\text{Hz}$  で測定した結果を Fig. 10 に示す。(以下、この § 4-1 では全て  $f = 200\text{Hz}$  で測定したものである。) 帯磁率は、低温にいくに従って、2次元反強磁性体特有の広がりを持ったピークから、 $\chi_{\perp}$  ( $c$  軸に垂直方向の帯磁率) と  $\chi_{\parallel}$  ( $c$  軸方向の帯磁率) に分離していく。このことは、この分離点以下で反強磁性に3次元オーダーしていることを示し、ネール温度は約 54.5K と  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  のものよりも若干低くなっている。

$x = 0.05$  の帯磁率の温度依存性を Fig. 11 に示す。これも約 50K 以下で、反強磁性にオーダーしていると思われるが、さらに低温において帯磁率が再び大きくなる傾向を示す。これは、ネール温度が pure の  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  に比べて、Cr 濃度  $x$  を増していくに従って、比較的急激に

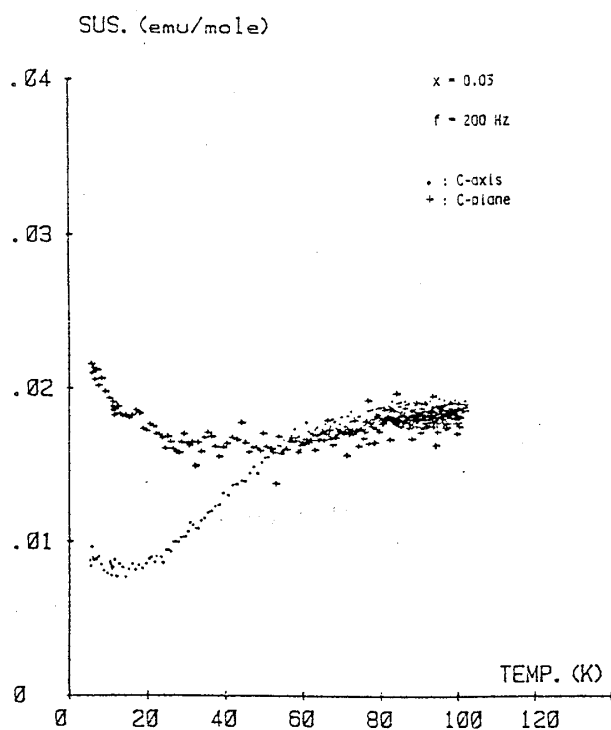


Fig. 10

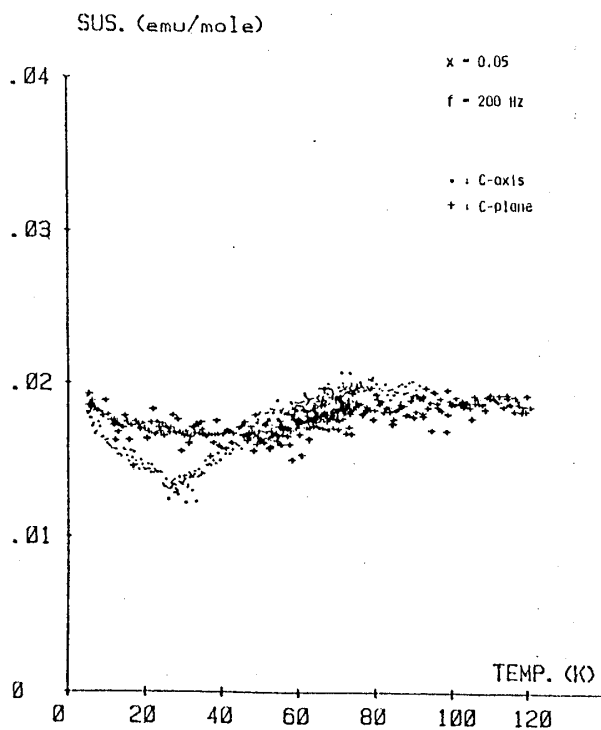


Fig. 11

下がっていくことと共に、フラストレーション効果によるものとも思われるが、Cr 濃度がそれほど大きくない (Cr—Cr pair の確率が小さい) ので、むしろ競合する異方性によるものと思う。<sup>18)</sup>

Fig. 12 に  $x = 0.1$  のもの示す。  $\chi_{\perp}$  と  $\chi_{\parallel}$  にわずかに異方性が見られるが、4.2 K まで、それらの値は上昇し続ける。低温においてどのような状態になっているのかは、この実験だけからはわからないが、前述の  $x = 0.05$  の場合と同様に、これも競合する異方性のためと思われる。

$x = 0.21, 0.3$  のものを Fig. 13, Fig. 14 に示す。これらを見ると常磁性帯磁率のように、温度が下がるにつれて、帯磁率が大きくなっているが、さらに低温における帯磁率を測定すると (Fig. 15, Fig. 16) それらの値は頭打ちになって、再び下がり

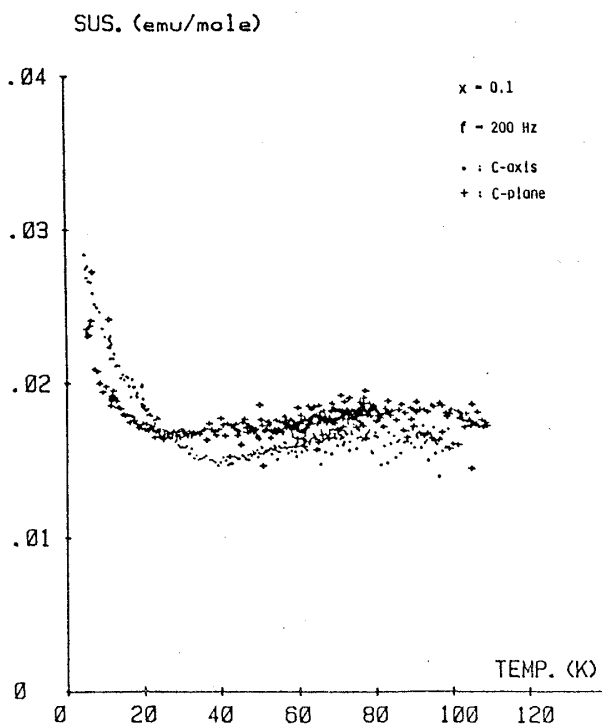


Fig. 12



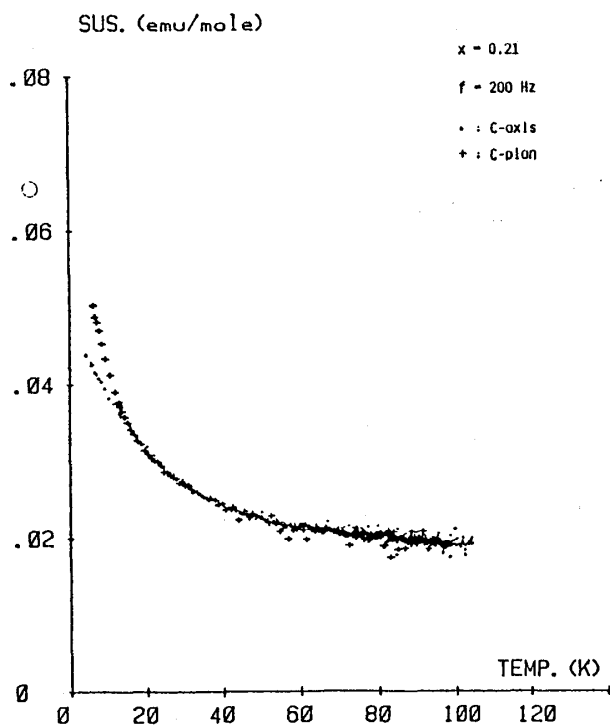


Fig. 13

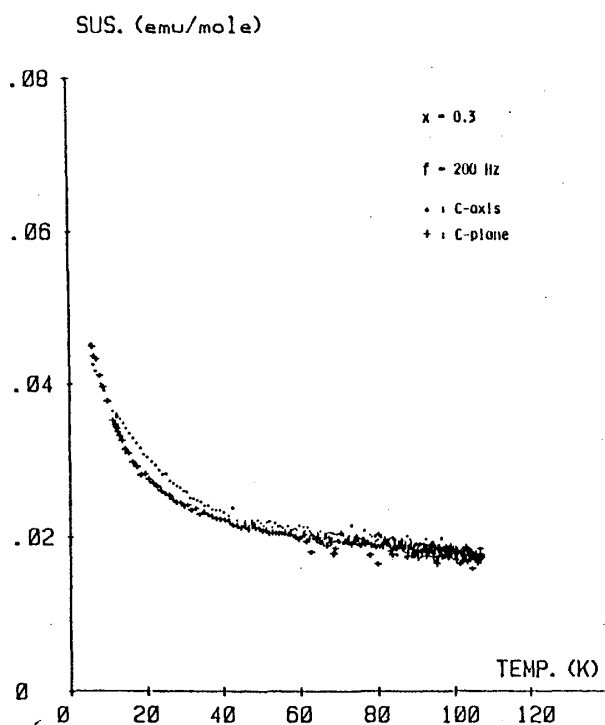


Fig. 14

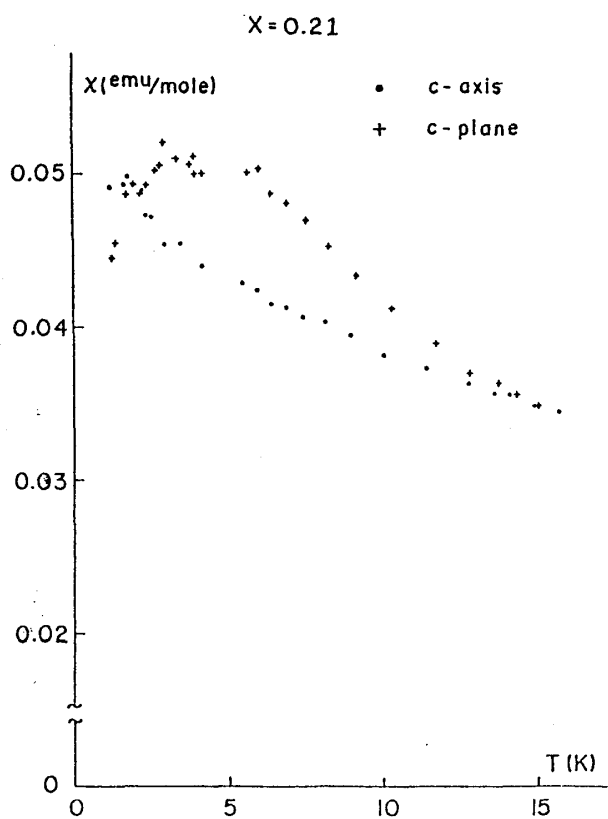


Fig. 15

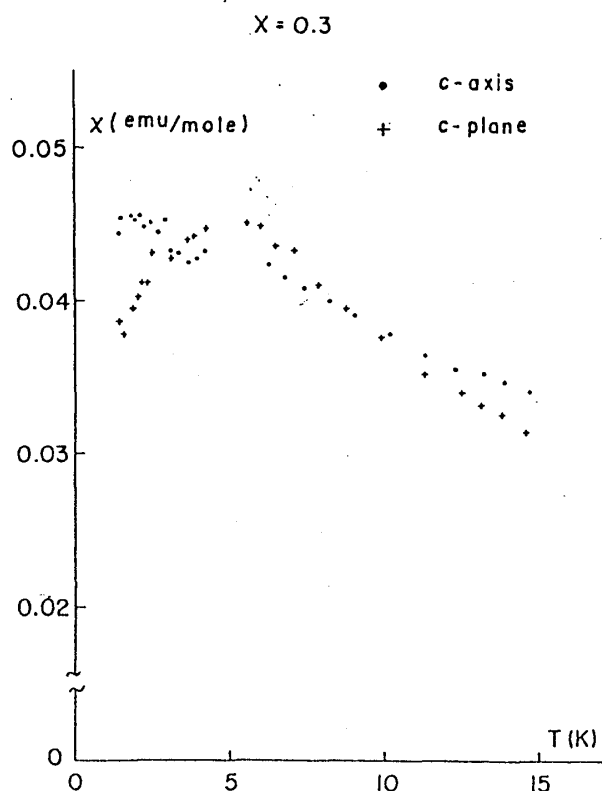
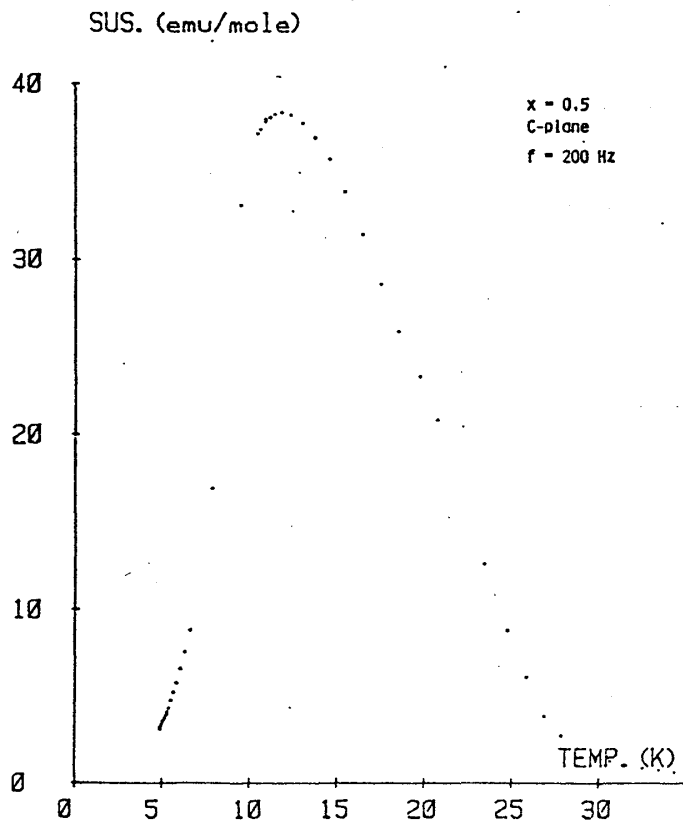
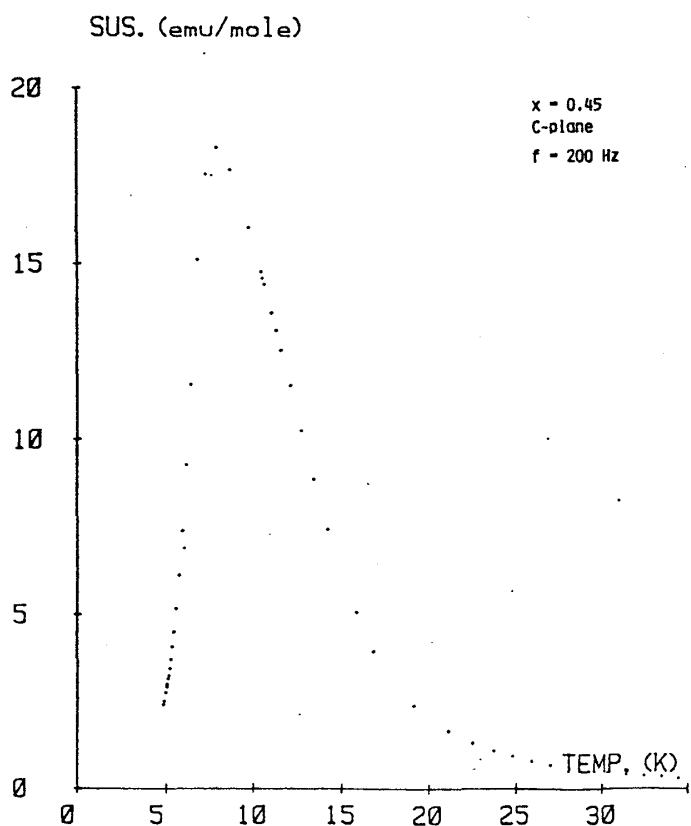
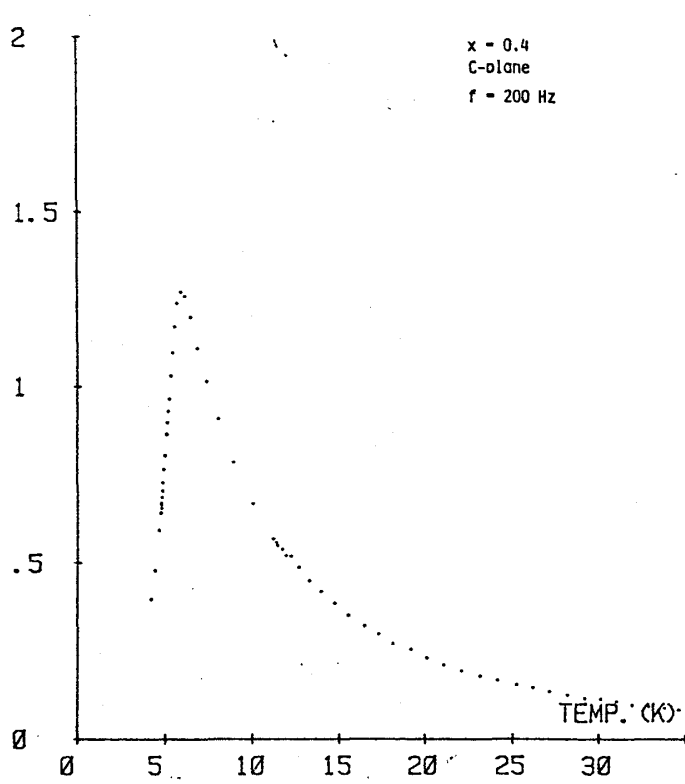
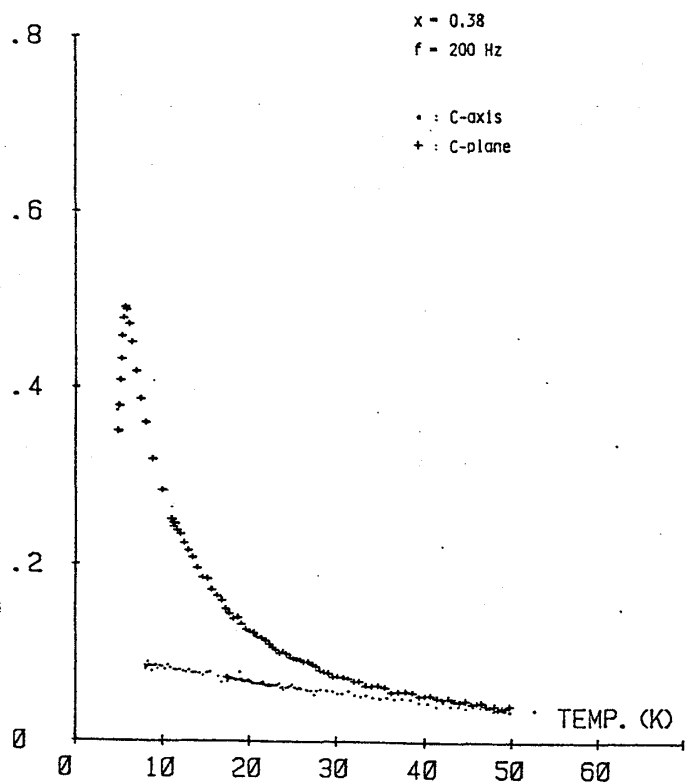


Fig. 16

始め、常磁性帯磁率のように発散しない。このことは、これらの濃度付近の低温において、なんらかの秩序相が存在している可能性がある。また、これらの帯磁率が頭打ちになって下がり始める温度は、各々約 4K と約 5K である。

Fig. 17, Fig. 18, Fig. 19, Fig. 20, Fig. 21 に  $x = 0.38, 0.4, 0.45, 0.5, 0.58$  のものを示す。これらの帯磁率は温度が下がるにつれて上昇し、各々約 5.6K, 5.9K, 8.0K, SUS. (emu/mole)



榆 孝

11.7K, 11.1K をピークに下降し始める。このように帯磁率の温度依存性にカスプが現われるのは、金属スピングラスにおいても報告されており、スピングラスの一つの特徴となっている。このような絶縁体においては、フラストレーションをともなう協力現象が、帯磁率のピークの温度以下で結晶のかかなりの広い領域に広がり、スピンを各々ランダムな方向に押え込んでしまうため、外部磁場に対する感受率である帯磁率が、小さくなっていくものと思われる。この帯磁率のピークを与える温度は、それ以下でスピスがランダムな方向を向いて凍結されるという意味で、凍結温度  $T_f$  と呼ばれる。これらの温度の  $T_f$  は、各々約 5.6K, 5.9K, 8.0 K, 11.7K, 11.1K で、それらの温度以下では、スピングラス状態が実現しているものと思われる。

pure の  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  についても  $c$  軸方向の帯磁率の測定を行なったので、その結果を Fig. 22 に示した。この帯磁率、すでに報告されているキュリー温度<sup>9)</sup>に非常に近い 53.2 K 付近にピークを持ち、さらに低温において、だらだらと下降している。これは面内にある非常に強い異方性磁場のためで異方性の温度変化が反映したものである。

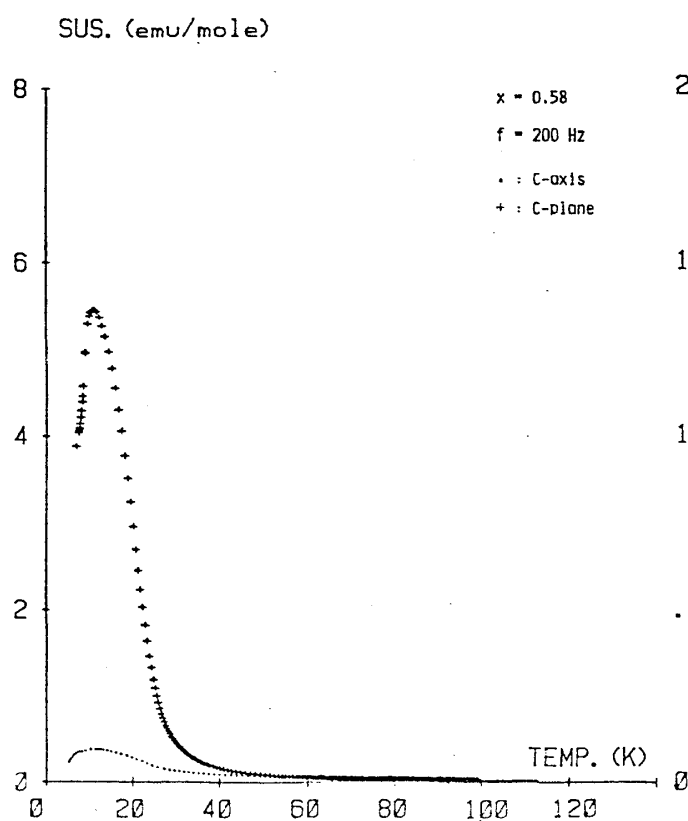


Fig. 21

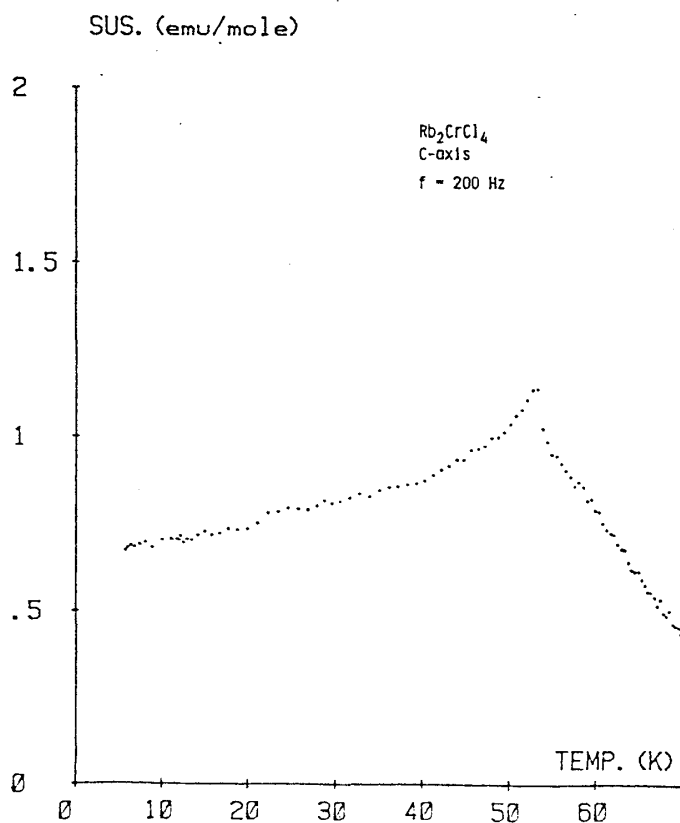


Fig. 22

## 4-2 磁化過程

$x = 0.21$ ,  $0.3$  及び  $0.58$  の  $c$  軸方向と  $c$  軸に垂直な方向の磁化過程を  $4.2\text{K}$  で測定した。

Fig. 23a.b, Fig. 24a.b に各々  $x = 0.21$ ,  $0.3$  のときの磁化過程を示す。これらの図は、

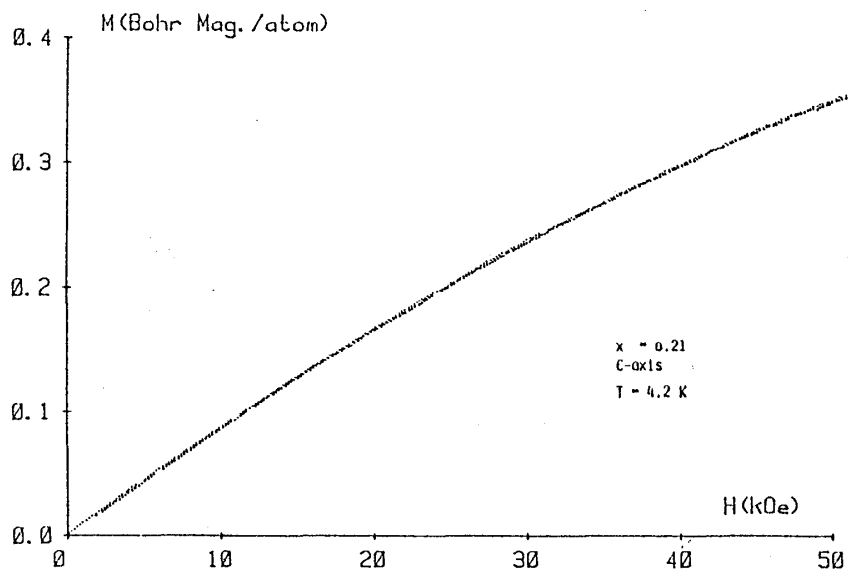


Fig. 23a

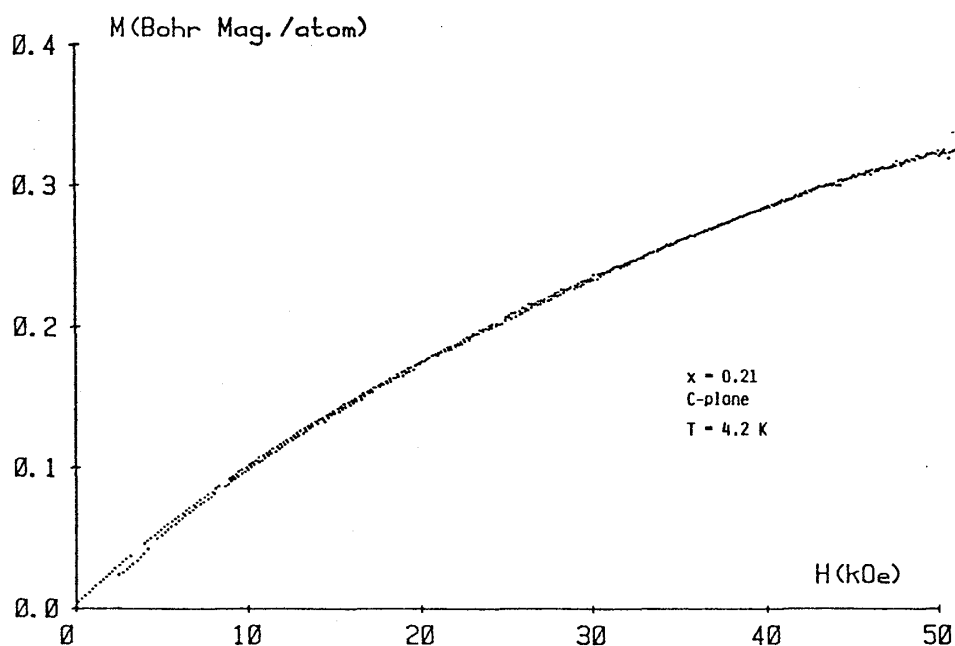


Fig. 23b

まず磁場を上げながら磁化を測定し、その後磁場を落しながら磁化を測定したもので、両者はほぼ一致しており、ヒステリシスもない。また、モーメントは小さく、常磁性のようなブリルアン関数に従うものでもない。明らかに強磁性の磁化過程とも異なっている。従って  $x=0.21$ ,  $0.3$  の低温において、反強磁性もしくは反強磁性のような磁化されにくい状態が実現している

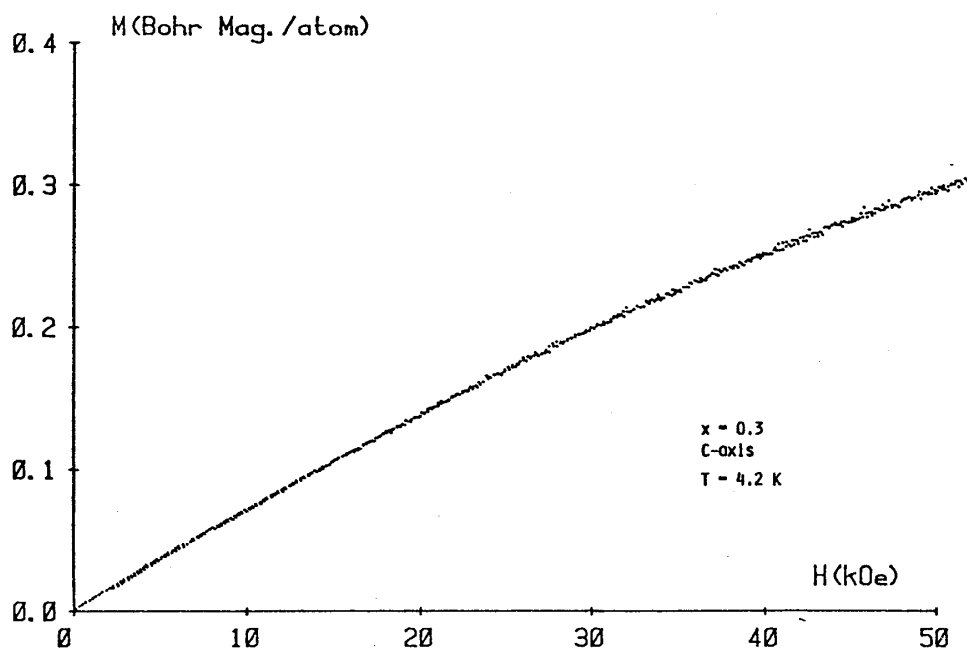


Fig. 24a

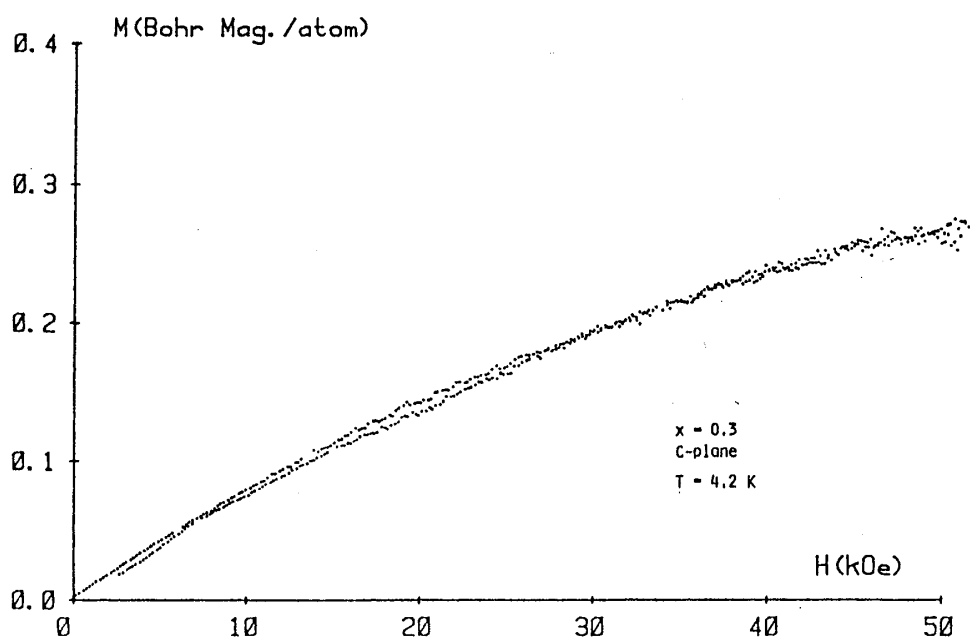


Fig. 24b

ものと思われる。しかし, pure の  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  のような,  $c$  軸方向と  $c$  面方向における異方性はほとんど見られない。従って pure の  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と同じ,  $c$  軸が容易軸の反強磁性とは異なっているものと思う。

Fig. 25a.b に  $x = 0.58$  の磁化過程を示す。  $x = 0.21$ ,  $0.3$  のものに比べるとモーメントは大きく, 若干飽和する傾向が見られる。特に  $c$  面方向の磁化は,  $c$  軸方向のものに比べると低磁場で急に立ち上がっており, ヒステリシスも若干見られる。尚, このときの磁場の sweep

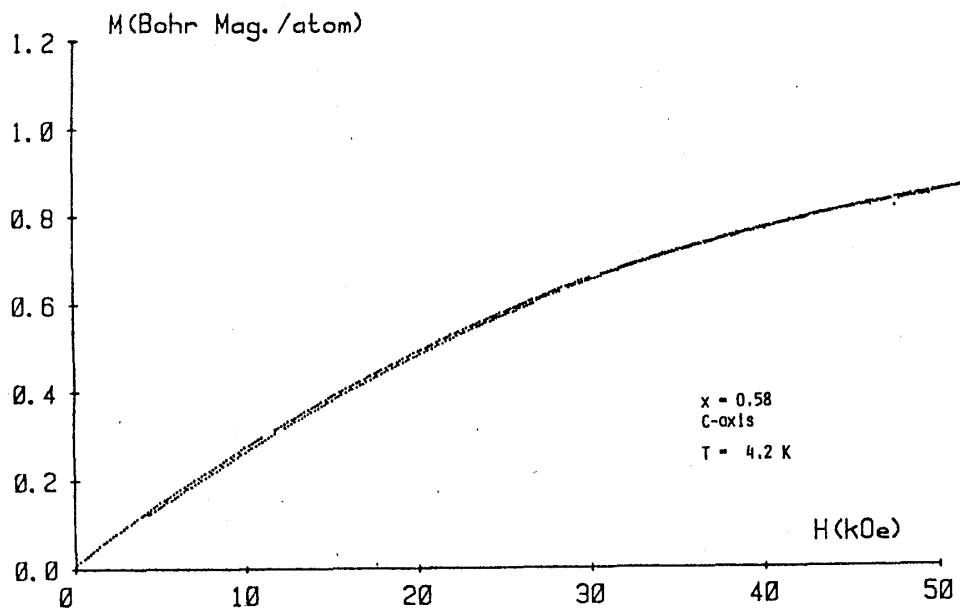


Fig. 25a

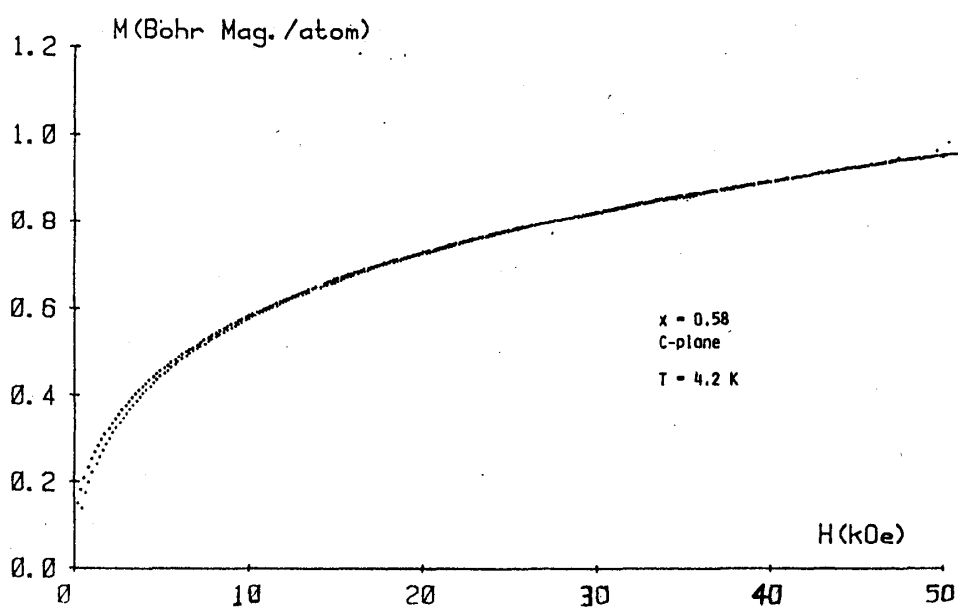


Fig. 25b

速度は 50 Oe/sec である。しかし、強磁性のような急激な飽和過程は示さず、50 kOe まで徐々に増加していく。従って強磁性ではないが相対的に  $c$  面が磁化容易面になっており、勿論常磁性でも反強磁性でもない状態が実現しているものと思われる。

#### 4-3 中性子回折

まず Fig. 26 に  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type の  $a^*-c^*$  面内における逆格子を示す。この逆格子空間内の指数 (200), (006) 等に核散乱が (100), (103) 等に磁気散乱が観測される。図中の Mag-

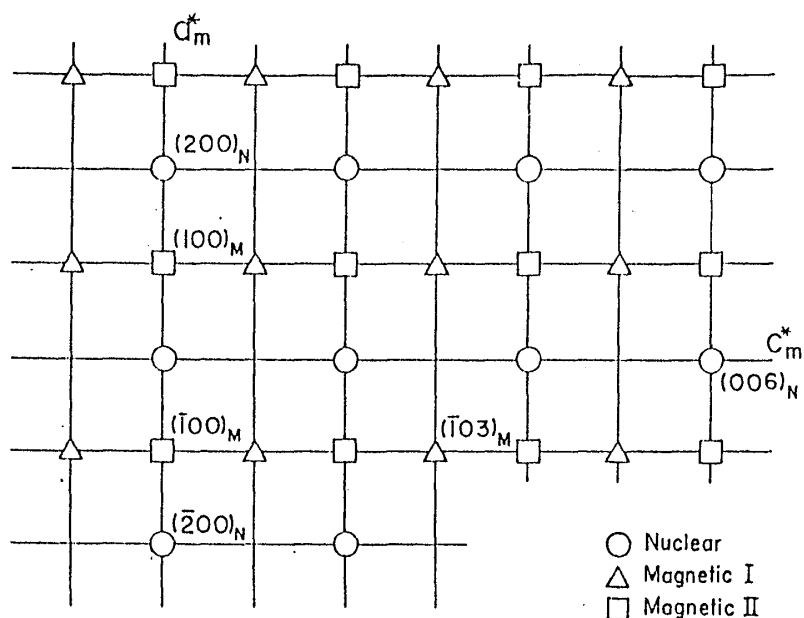


Fig. 26

netic I, Magnetic II は,  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  において2種類の Magnetic domain が存在することに対応している。(Fig. 2b 参照)

$x = 0.03, 0.1, 0.3$  の低温における中性子回折においては、 $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と同じ指数のところに散乱が観測された。約 8K での (100), (200), (006) における散乱パターンを各々 Fig. 27, Fig. 28, Fig. 29 に示す。尚、縦軸は counts / 60sec である。また、 $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と同じように 2 種類の Magnetic domain が存在することも確められた。従って  $x = 0.03, 0.1, 0.3$  のものは、 $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と同じ結晶構造を持ち、その磁気構造は、 $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と同じ反強磁性の周期的構造であることがわかった。また  $x = 0.1, 0.2, 0.3$  の (100) における散乱強

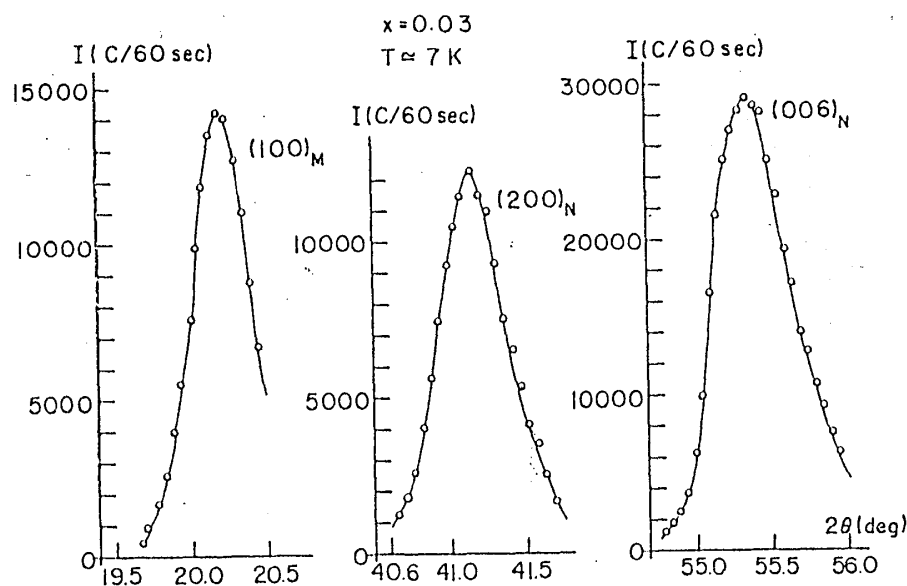


Fig. 27

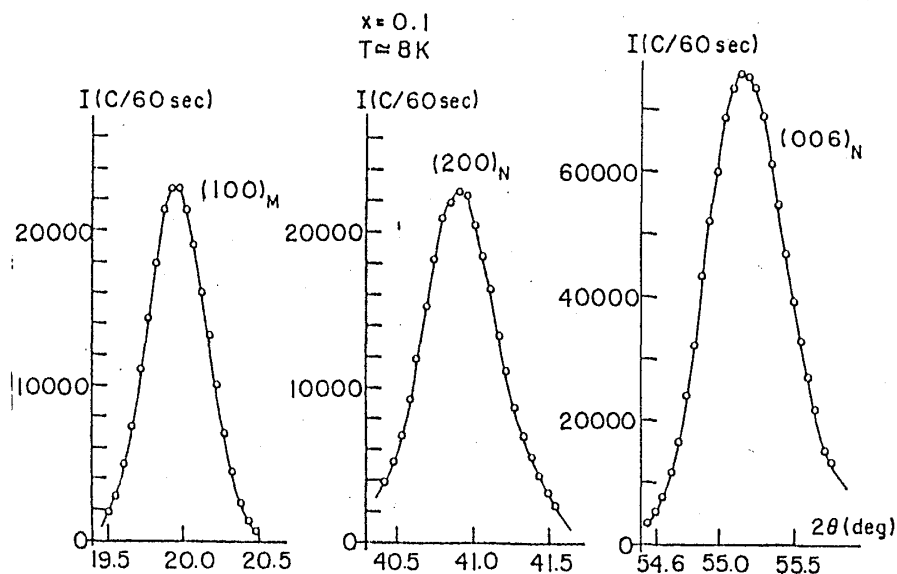


Fig. 28

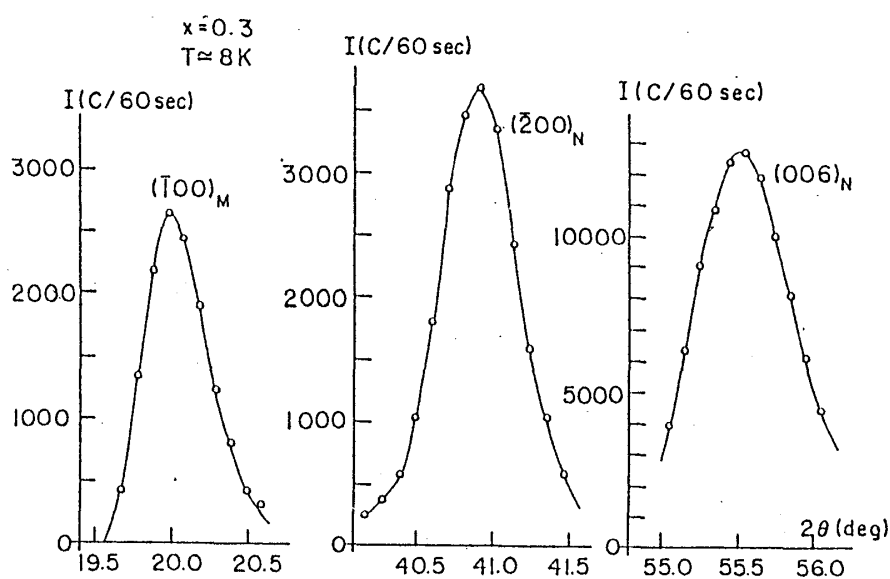


Fig. 29

度の温度変化を Fig. 30, Fig. 31, Fig. 32 に各々示す。これらの散乱強度は、低温にいくに従って、ある温度を境に有限な値を持ち、増加していく。この温度は一般に磁気的な秩序状態への転移温度であり、 $x=0.1, 0.2, 0.3$ のそれらは約 50K, 40K, 40K と求められた。さらに正確な転移温度を知るために臨界散乱の実験も行ない、散乱強度の温度変化にピークのである位置から、各々の転移温度を約 45K, 30K, 30K と決めた。(このときの散乱強度の温度変化を Fig. 33a.b に示す) 以上のことから、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の  $x \leq 0.3$  においては、低温において反強磁性状態になっているものと考えられる。しかし Fig. 27, Fig. 28, Fig. 29 に示した  $x=0.03, 0.1, 0.3$  の散乱パターンを注意深く見ると、磁気散乱を表わす (100) のピ



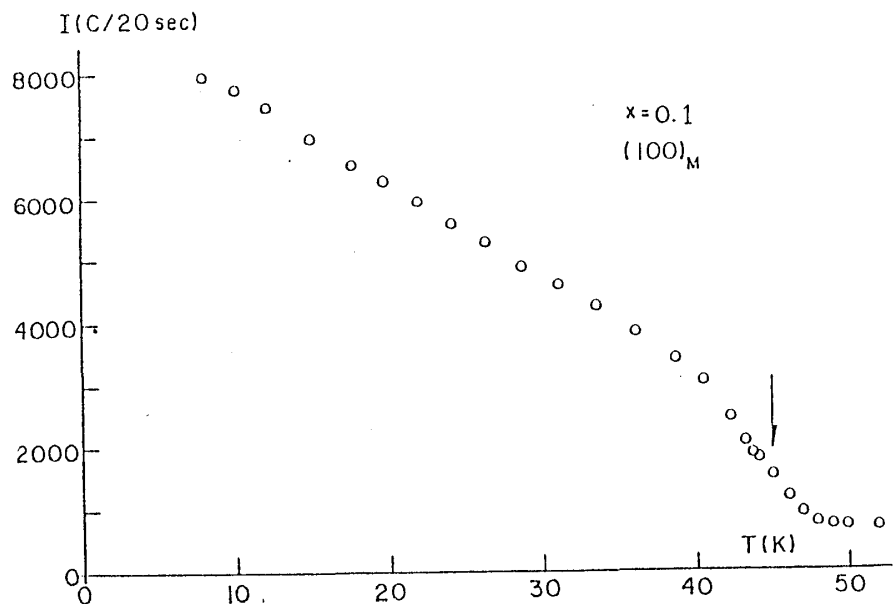


Fig. 30

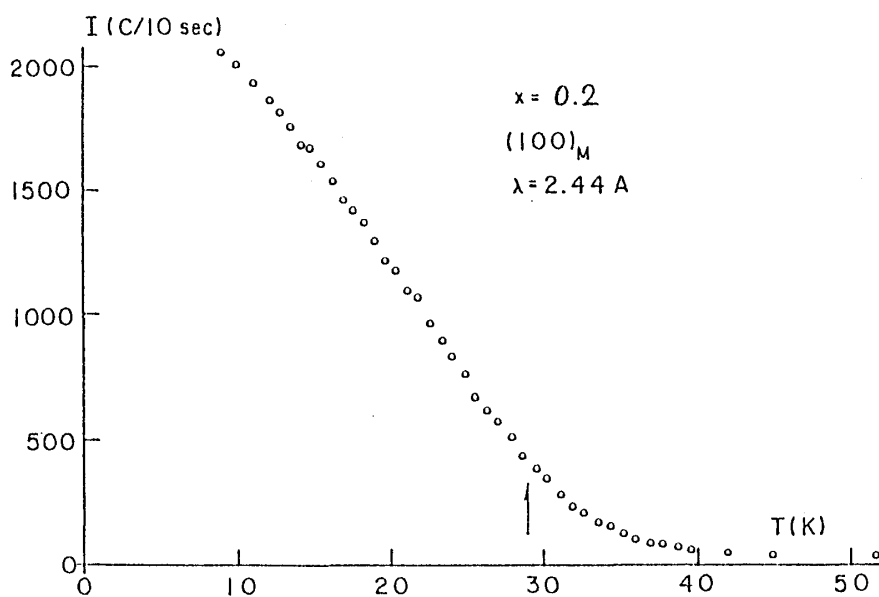


Fig. 31

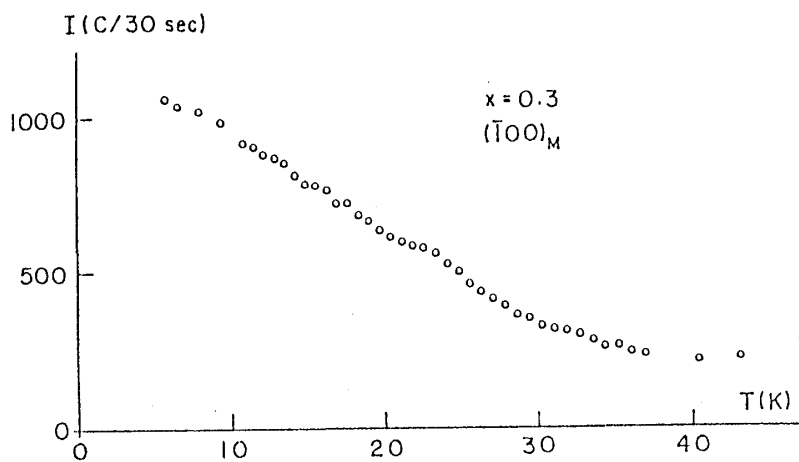


Fig. 32

ークの高さが、核散乱のものに比べて、 $x$ が大きくなるに従って相対的に小さくなっていく傾向がある。このことに関しては、他の実験結果も合わせ §5 において考察してみようと思う。

$x = 0.58$  の 7K における散乱パターンを  $x = 0.3$  の 5K における散乱パターンと共に Fig. 34 に示す。この  $x = 0.58$  においては、 $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  における核散乱の位置にしか散乱が観測されなかった。このことは結晶構造は  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と同じではあるが磁気構造は  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  と同じ反強磁性の周期的構造にはなっていないことを示す。 $x = 0.35$  においても同じ結果が得られた。また、この核散乱の強度は温度変化せず  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  のような強磁性の周期的構造を持たないことが明らかになった。Fig. 35 に  $x = 0.58$  の (111) における散乱強度の温度変化の測定結果を示す。以上のことより、 $x = 0.58$  の低温においては、周期的な磁気構造が形成されていないと言える。

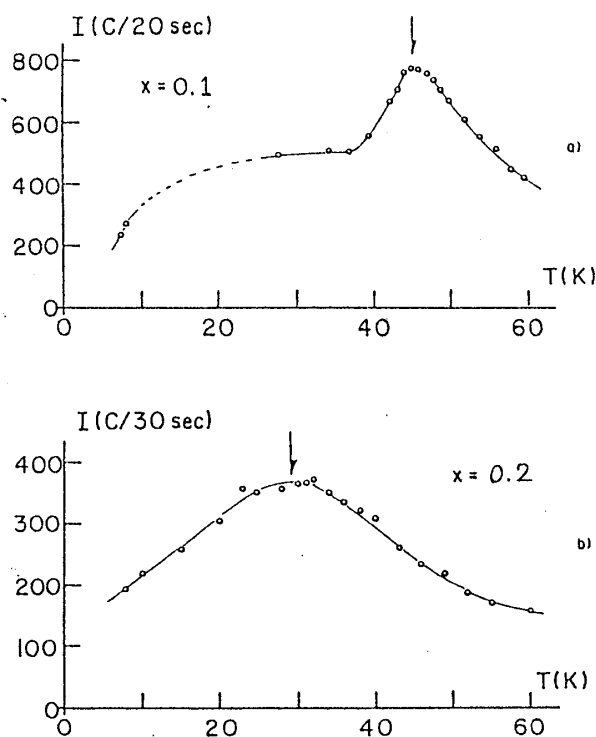
 $\lambda = 1.64 \text{ \AA} \quad (1, 0, -0.25)$ 


Fig. 33

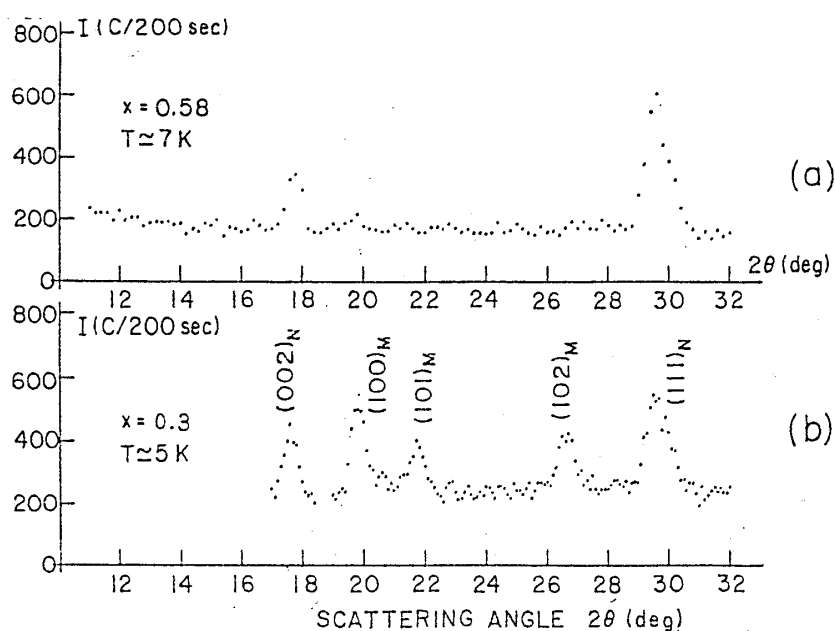


Fig. 34

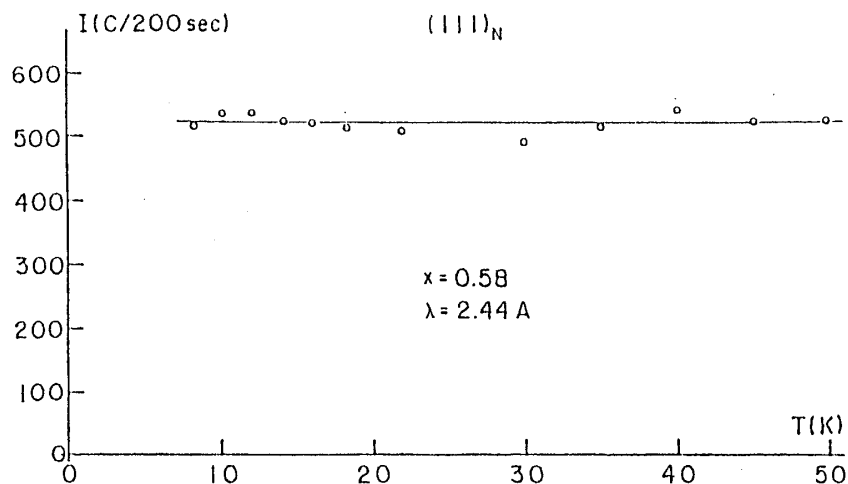


Fig. 35

#### 4-4 高周波帯磁率

Fig. 36a.b.c に § 3-5 で説明した帯磁率測定法によって、サンプルがコイル内でない（空の）ときの周波数 ( $f$ ) が各々 876 kHz, 2.31 MHz, 10.4 MHz で測定した  $x = 0.5$  の帯磁率の温度依存性を示す。（これらの帯磁率に少しバラツキが見られるが、これは、共振周波数がサンプルのコイル内での位置によって微妙に変化するためであり、この実験においては全ての

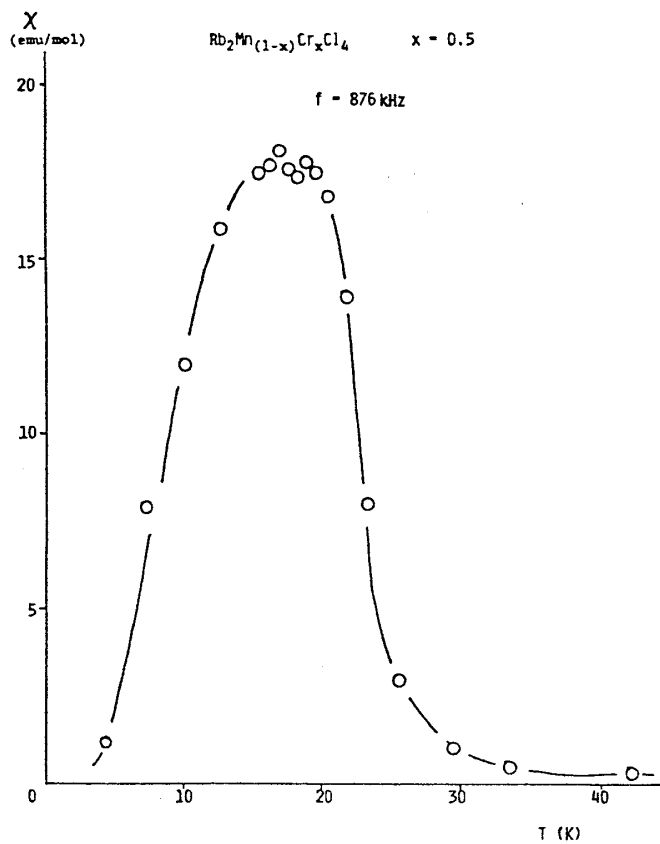


Fig. 36a

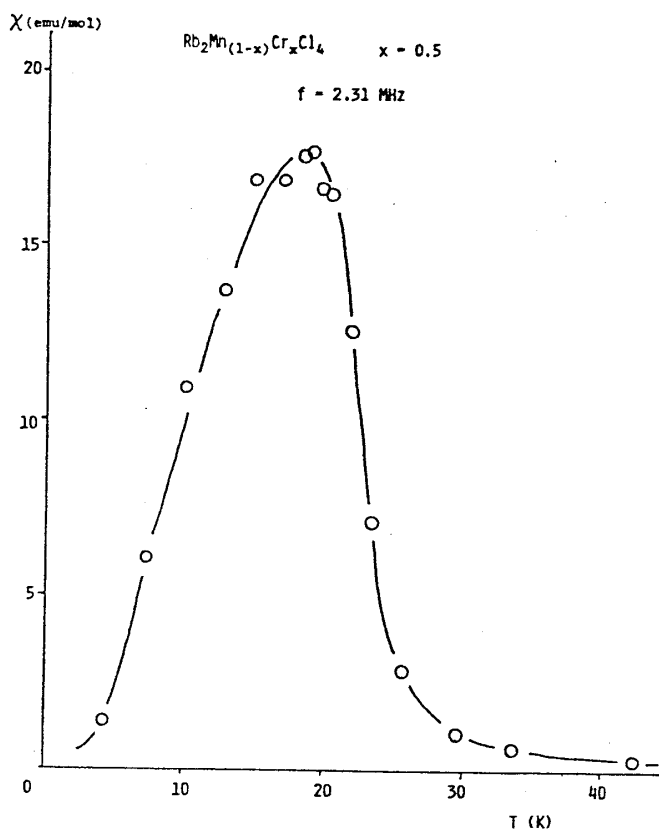


Fig. 36b

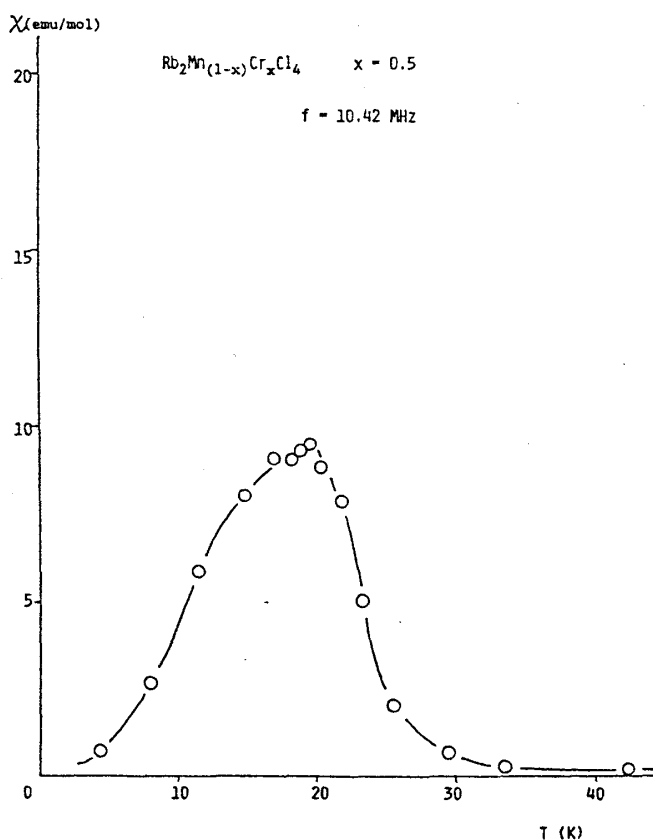


Fig. 36c

操作を手動で行なっているので、多少のパラッキはやむを得ないものと思う。しかし、帯磁率の温度変化の概況を見たり、最大値を与える温度のおおよその値を決めるのには差支えないであろう。) これらの帯磁率の温度依存性は、§ 4-1 で示した交流法による低周波帯磁率の温度依存性と同じようにカスプを持つ。

しかし、交流法で測定したものに比べるとカスプが少しくずれて、なだらかな山になっており、帯磁率の最大値を与える温度は高温側にずれている。(Fig. 37 参照)

このことは、測定周波数が高くなるにつれて帯磁率の最大値が小さくなっていき、その値を与える温度が高くなっていくことを示す。このことは、他の濃度のときにも同じような傾向が見られ、 $x = 0.4$  の  $f = 879 \text{ kHz}$  ,  $2.31 \text{ MHz}$  ,  $10.4 \text{ MHz}$  で測定したものを Fig. 38a.b.c に  $x = 0.58$  の  $f = 2.31 \text{ MHz}$  ,  $10.4 \text{ MHz}$  で測定したものを Fig. 39a.b に、そして  $x = 0.38$  と  $0.3$  の  $f = 10.4 \text{ MHz}$  で測定したものを Fig. 40 と Fig. 41 に示した。(これらの  $T_f$  と  $\chi_{\text{max}}$  の値は § 4-5 の Table 3 と Table 4 にまとめてある。)

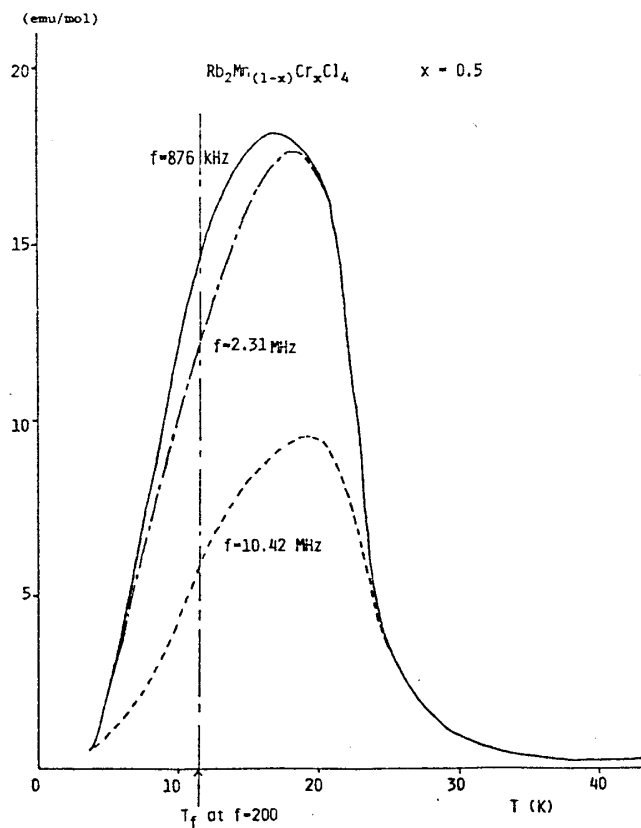


Fig. 37

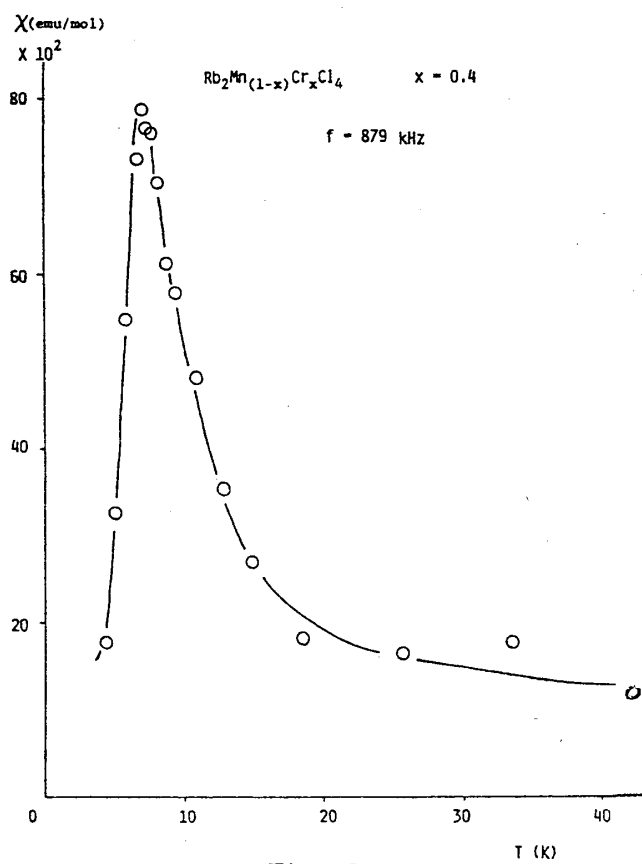


Fig. 38a

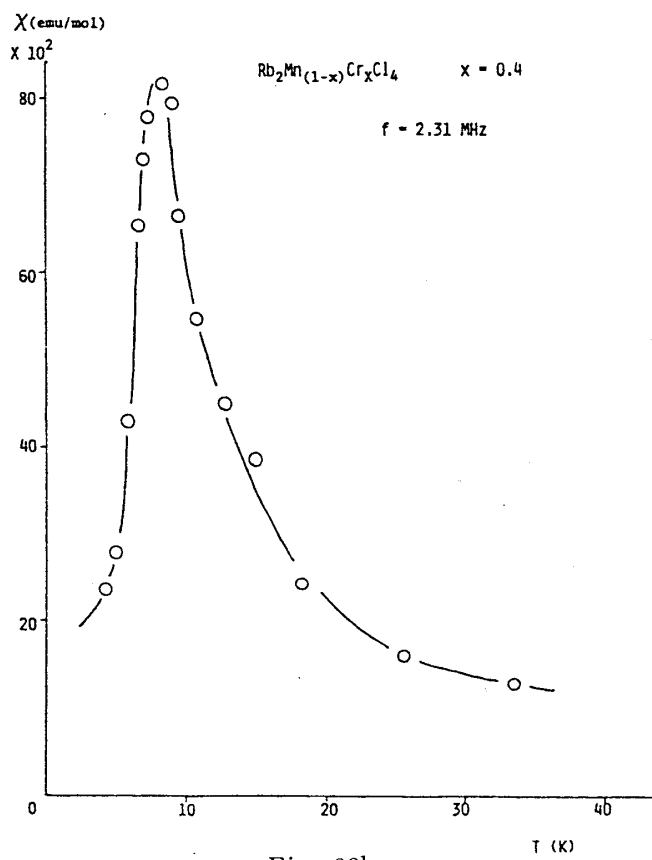


Fig. 38b

絶縁性スピングラス  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の磁性

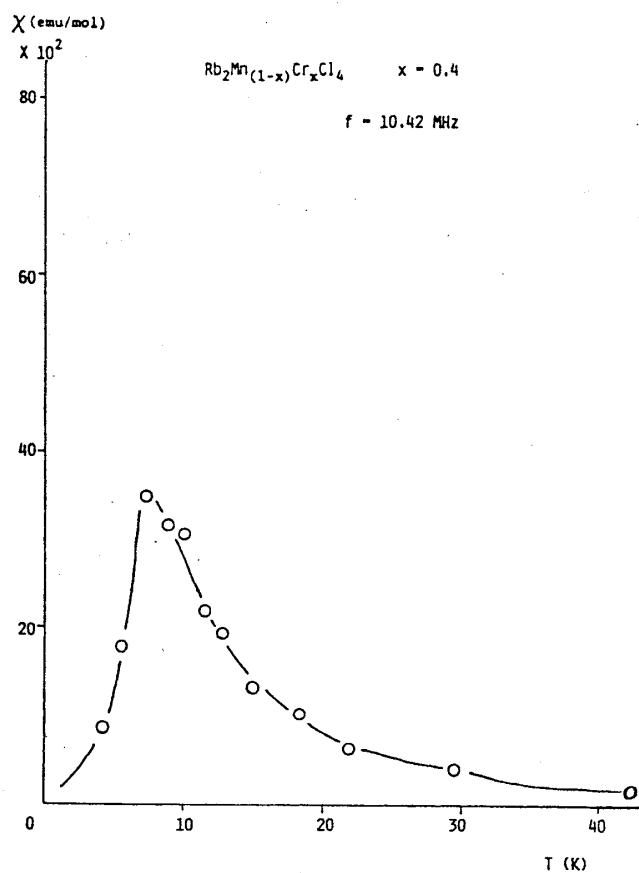


Fig. 38c

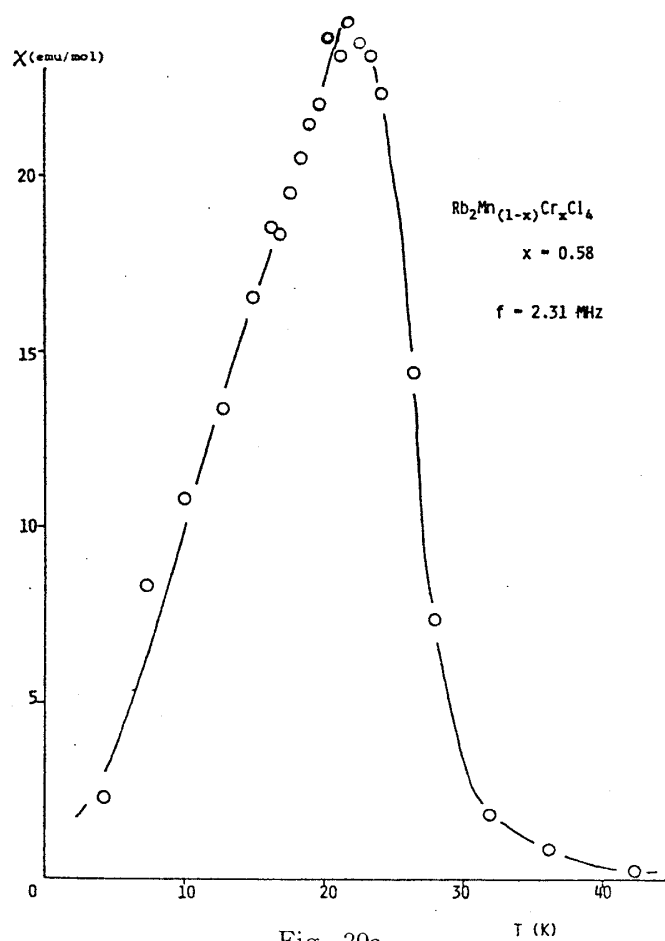


Fig. 39a

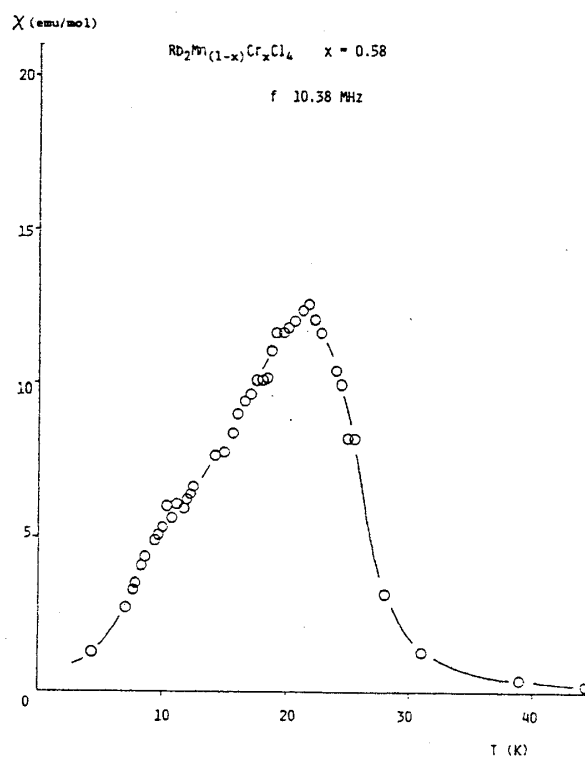


Fig. 39b

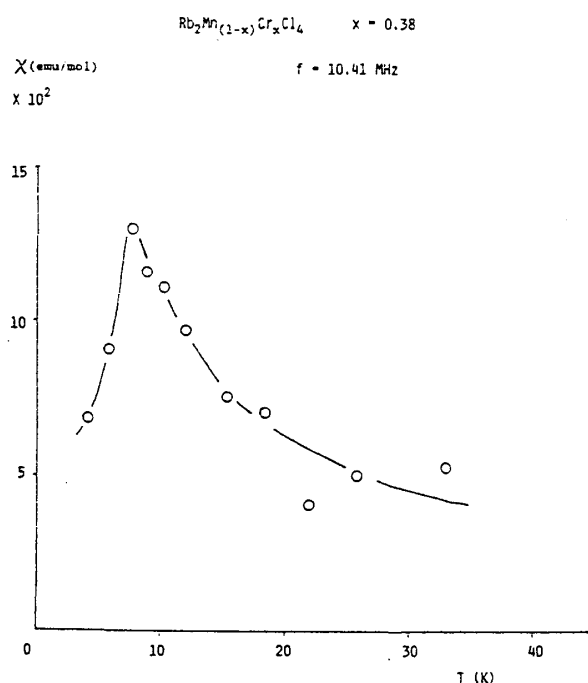


Fig. 40

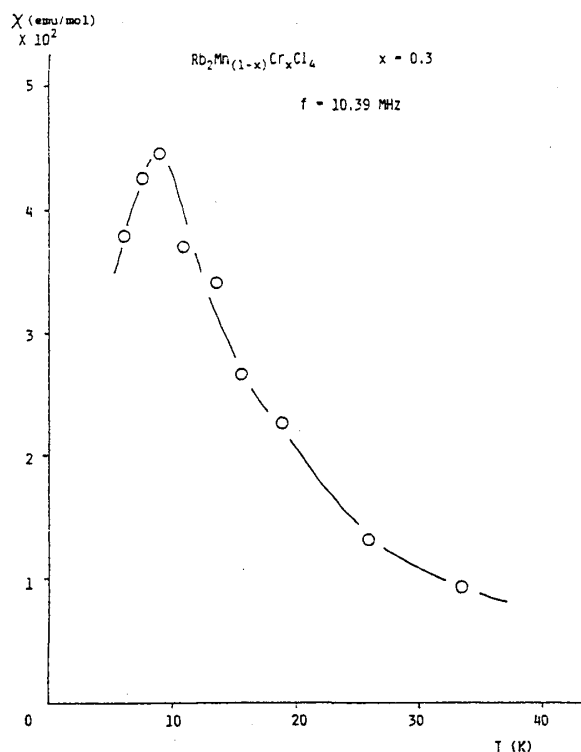


Fig. 41

#### 4-5 凍結温度 ( $T_f$ ) の周波数 ( $f$ ) 依存性

この節においては、§ 3-5 の高周波帯磁率測定によって決めた凍結温度 ( $T_f$ ) と § 3-2 の帯磁率測定によって求めた  $T_f$  の周波数 ( $f$ ) 依存性を報告する。従ってここでの  $T_f$  は、§ 4-1 で説明したように、帯磁率の温度依存性におけるカスプのピークの位置を示す。

Fig. 42 に  $x = 0.5$  の交流法において  $f = 20\text{ Hz}$  ,  $200\text{ Hz}$  ,  $2\text{ kHz}$  で測定した帯磁率の温度依存性を示す。これを見るとわかるように、 $f$  が大きくなるに従って、 $T_f$  は高くなっていき、帯磁率の最大値は、小さくなっていく傾向がある。

Fig. 43, Fig. 44 に  $x = 0.45$  ,  $0.4$  のときの  $f = 20\text{ Hz}$  ,  $200\text{ Hz}$  ,  $2\text{ kHz}$  で測定した帯磁率の温度変化を示す。これらも  $x = 0.5$  と同じ傾向を示す。

このように、 $T_f$  が  $f$  の増加とともに高温側にずれていく傾向は、§ 4-4 の高周波帯磁率においても報告したが、ここで再び交流法による結果と合わせて、Table 3 と Fig. 45 に示す。

この表を見るとはっきりわかるように、測定した全ての濃度にわたって、 $T_f$  は  $f$  の増加とともに高温側へずれていく。しかし、pure の  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  の周波数依存性を調べたところ、キュリー温度には何らの周波数依存性もないことがわかった。このように  $T_f$  が  $f$  に依存する傾向は、スピングラスを特徴づけるものであると考えられる。

この  $T_f$  と  $f$  との関係については、Tholence がいくつかの種類のスピングラスについて調

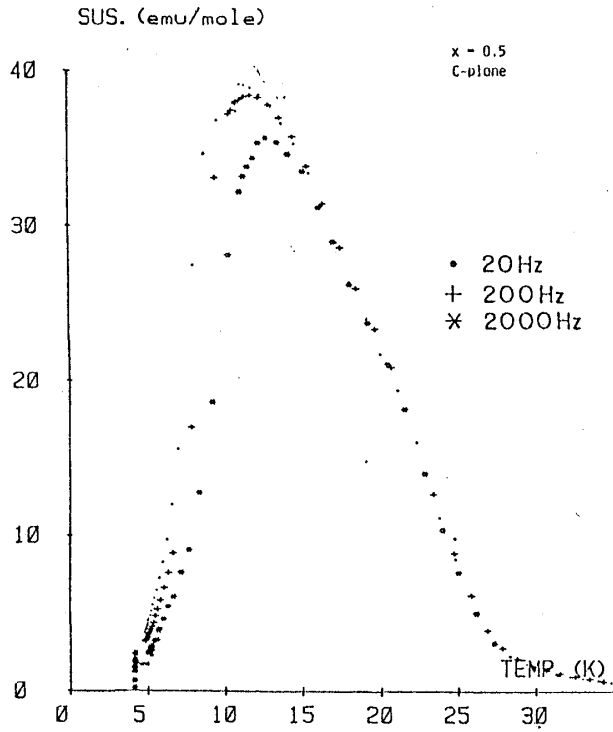


Fig. 42

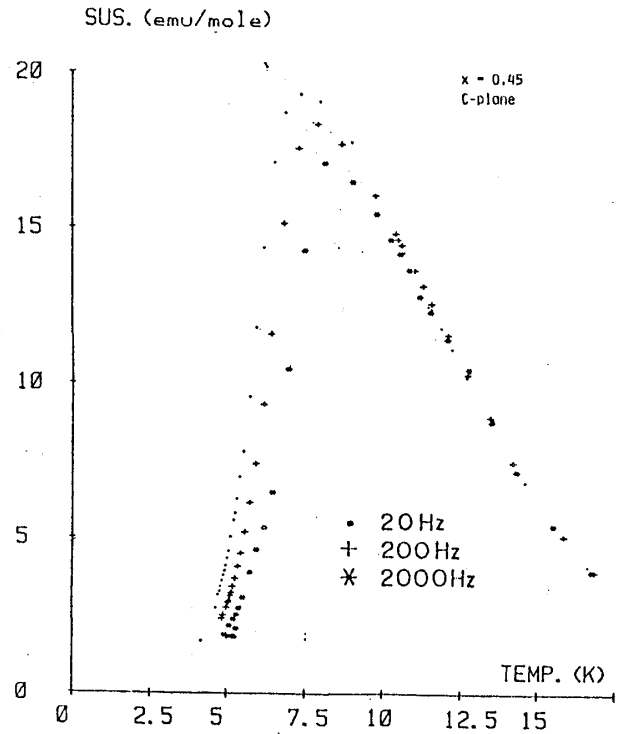


Fig. 43

べ次の関係式が成り立つことを示した。<sup>19)</sup>

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E}{T_f - T_0} \quad (4-1)$$

(ここで  $\tau = 1/f$ )

$\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の  $x = 0.5$  のときの  $T_f$  と  $\tau (=1/f)$  を片対数グラフにプロットしてみると Fig. 46 のようになり, (4-1) 式の  $\tau_0$ ,  $T_0$ ,  $E$  に適当な値を与えると, 実験結果は非常によい一致を示した。このときの  $\tau_0$  は  $6 \times 10^{-12} \lesssim \tau_0 \lesssim 3 \times 10^{-10}$  sec,  $T_0$  は  $5.4 \pm 0.7$  K,  $E$  は  $120 \pm 25$  K である。またこのときの  $T_0$  が約 5 K というのは, 熱残留磁化の緩和現象の測定から得られ

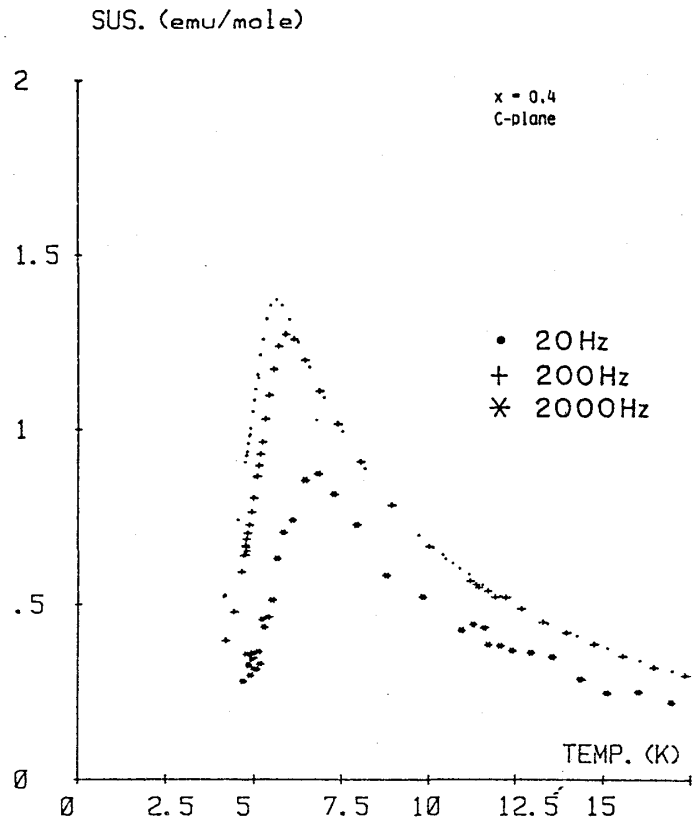


Fig. 44



Table 3  $T_f$  の周波数 ( $f$ ) 依存性

(単位: K)

$f$	20Hz	200Hz	2 kHz	880 kHz	2.31MHz	10.4MHz
$\tau (=1/f)$	$5.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-7}$	$9.6 \times 10^{-8}$
$x = 0.3$		5.0				9.0
0.38		5.6				7.6
0.4	5.6	5.9	6.6	6.9	7.8	8.0
0.45	7.4	8.0	8.2			
0.5	11.1	11.7	12.7	17.0	19.0	19.7
0.58		11.1			20.4	21.7

$T_f$  の  $f$  依存性

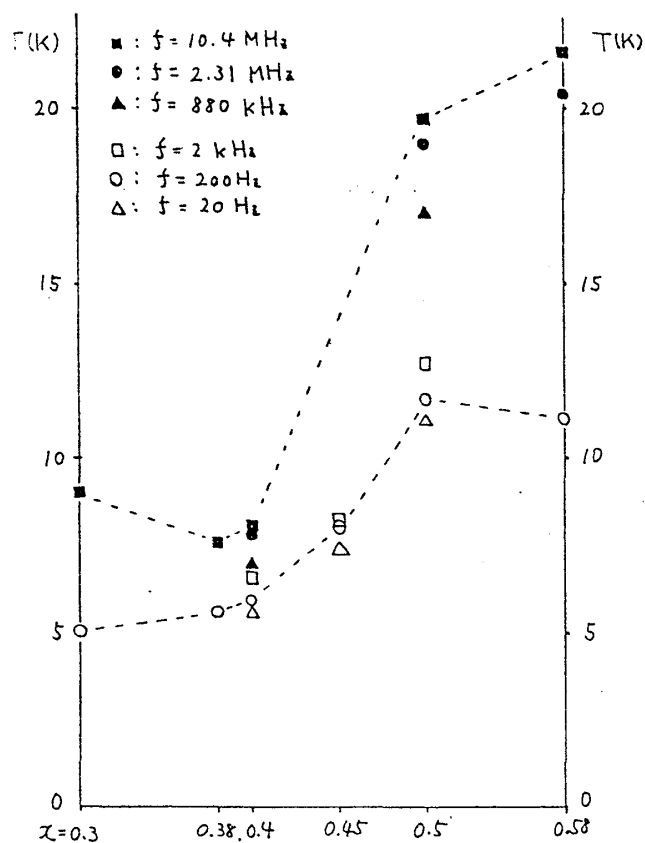


Fig. 45

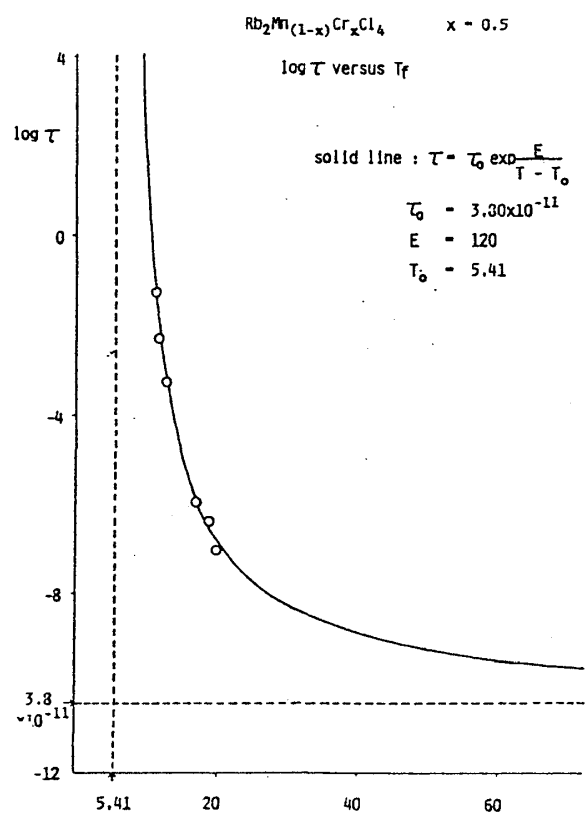


Fig. 46

た転移温度とも非常によく一致する。Fig. 47 にこれらの  $\tau_0$ ,  $T_0$ ,  $E$  の値を使って,  $\log(\tau/\tau_0)$  と  $(T_f - T_0)^{-1}$  の関係を示した。これらはほぼ linear な関係にあり, このことから,

$\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の少なくとも  $x = 0.5$  における  $T_f$  と  $\tau$  との関係は (4-1) 式に従うと言えよう。

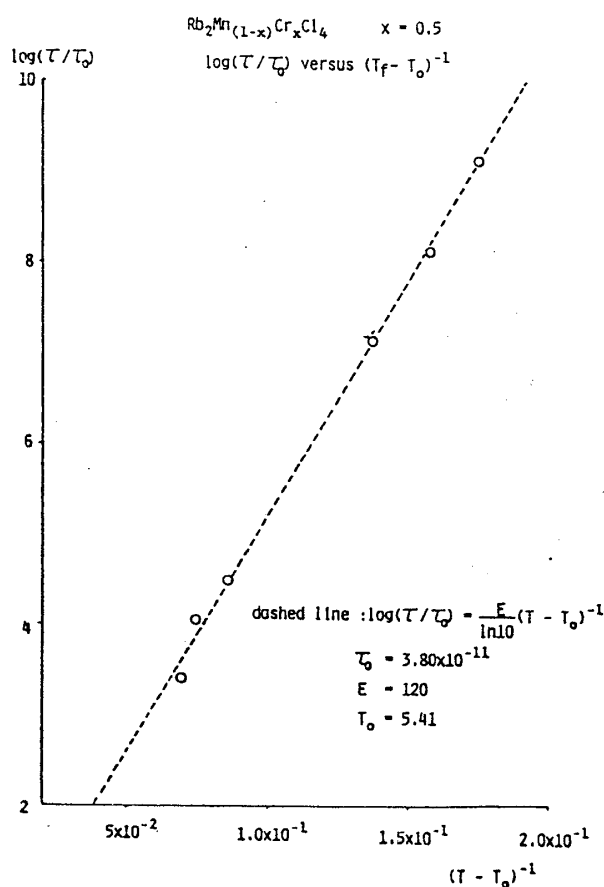


Fig. 47

また、 $x = 0.4$ においても、(4-1)式をあてはめると  $\tau_0 \simeq 4 \times 10^{-14}$  sec,  $T_0 \simeq 2\text{K}$ ,  $E \simeq 90$  となる。

(4-1)式はガラス転移における Fulcher law<sup>21)</sup>として知られており、このことからスピングラスへの転移はガラス転移であるというふうに考えることもできるであろう。しかし、(4-1)式は、系の固有時間  $\tau$  が  $T = T_0$  で発散するというふうにも考えられ、この考え方に基くと、 $T = T_0$  において相転移を起こすとも考えることもできる。このことについての考察は §5 において行なう。

また  $\chi_{\max}$  の  $f$  依存性も Table 4 にまとめておいた。 $\chi_{\max}$  の絶対値は試料の形にも依存するので、全ての値を直接比較することはできない。しかし、同じ濃度の同じ測定手段によるものは、全く同じ試料によって測定されている。その範囲内において  $\chi_{\max}$  は  $f$  の増加とともに減少する傾向を示す。

Table 4  $\chi_{\max}$  の  $f$  依存性

( 単位 : emu / mol )

	交 流 法			共 振 法		
$f$	20Hz	200Hz	2 kHz	880 kHz	2.31MHz	10.4MHz
$\tau (= 1/f)$	$5.0 \times 10^{-2}$	$5.0 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-7}$	$9.6 \times 10^{-8}$
$x = 0.3$		$4.6 \times 10^{-2}$				$4.4 \times 10^{-2}$
0.38		0.5				0.13
0.4	1.38	1.28	0.88	0.79	0.82	0.36
0.45	19.4	18.3	17.1			
0.5	39.2	38.5	35.8	18.1	17.7	9.5
0.58					24.0	12.6

## § 5 考 察

### 5-1 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$ の磁性

§ 4-1 から § 4-5 において,  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  に対する実験結果の報告と簡単な解説を行なった。これらの結果より,  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の中間濃度付近の低温において, スピングラス状態が実現しているのは, ほぼ間違いないことと思う。

測定を行なった試料は  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の Cr 濃度  $x$  が 0.03 から 0.58 の 12 種類 (0.03, 0.05, 0.1, 0.2, 0.21, 0.3, 0.35, 0.38, 0.4, 0.45, 0.5, 0.58) と pure の  $\text{Rb}_2\text{CrCl}_4$  の合わせて 13 種類である。

以上の実験結果より,  $x = 0.03, 0.05$  においては, 帯磁率測定, 中性子散乱実験から各々約 54.5 K, 50 K 以下で反強磁性にオーダーしていると見てよいであろう。ただし, 0.05 においては, 競合する異方性によって磁化容易軸が若干  $c$  軸より傾いていると思われる。

$x = 0.1, 0.2, 0.3$  においては, 中性子散乱実験より各々約 45 K, 30 K, 30 K 以下で反強磁性にオーダーしていると思われるが, 帯磁率の温度変化にそれらの温度で異常がみられないことから, これには若干の疑問が残る。このことに関しては, 中性子散乱実験における磁気散乱強度が, 濃度が増えるに従って小さくなっていくことや, 磁気散乱強度の温度変化が比較的緩慢であること, それに  $x = 0.3$  において高周波帯磁率の  $T_f$  が低周波帯磁率の  $T_f$  よりも大きく,  $f$  がそれらよりもはるかに高い中性子散乱の磁気散乱に異常が見られる温度は, それよりもさらに大きいこと等から, 緩和時間が非常に長いスピングラス的な状態が実現しているも

のと思う。つまり、 $x = 0.1, 0.2, 0.3$  においては各々約 45 K, 30 K, 30 K 付近で、2つの Sublattice においてスピンの期待値が値を持ち始めるが、フラストレーション効果によって普通の反強磁性のようなシャープな転移は示さず、低温まで徐々にそれらの期待値が大きくなっていくものと思う。ただ、 $x = 0.21, 0.3$  の磁化過程に、それ程大きな異方性が見られないこと、特に  $x = 0.3$  における初期帯磁率が  $\chi_{\parallel}$  ( $c$  軸に平行) と  $\chi_{\perp}$  ( $c$  軸に垂直) でほとんど差のないことから、競合する異方性によって、磁化容易軸は  $c$  軸からかなり傾いているものと思われる。したがって、これらの濃度の低温においては、緩和時間の非常に長い (スピングラス的な) O. A. F 相、あるいは O. A. F 的なスピングラス状態が実現しているものと考えられる。

$x = 0.35$  から  $0.58$  においては、中性子散乱実験で磁気散乱が見られないことから、低温においても周期的な磁気構造は形成されていない。しかし、磁化過程や帯磁率の温度依存性より、明らかに常磁性相とは異なり、帯磁率の温度変化にカuspがでることや、 $T_f$  が  $f$  に依存すること等からも、これらの中間濃度付近の低温においては、スピングラス状態が実現しているものと思う。ただし、帯磁率や磁化過程に現われる異方性よりスピンは  $c$  面内でランダムに凍結されているものと思われる。Fig. 48 に各濃度における凍結温度と転移温度並びに低温にお

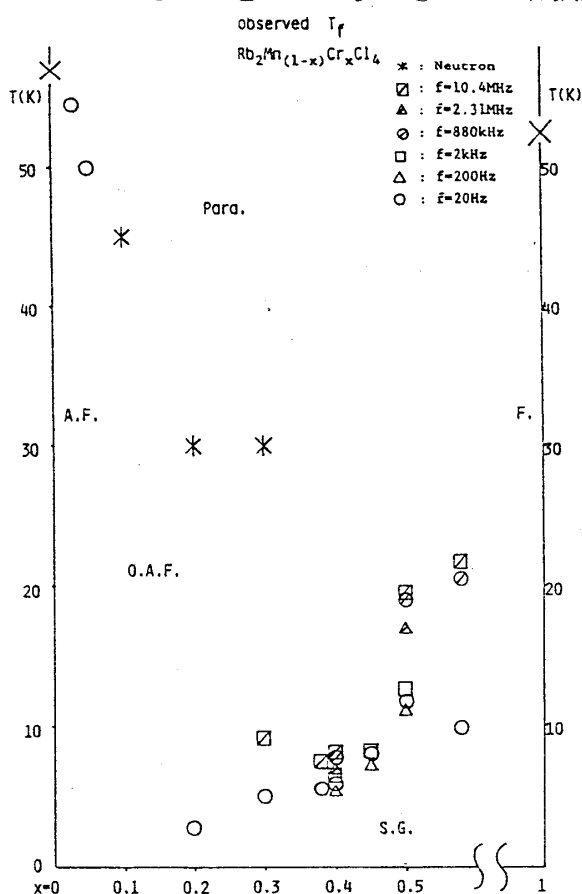


Fig. 48a

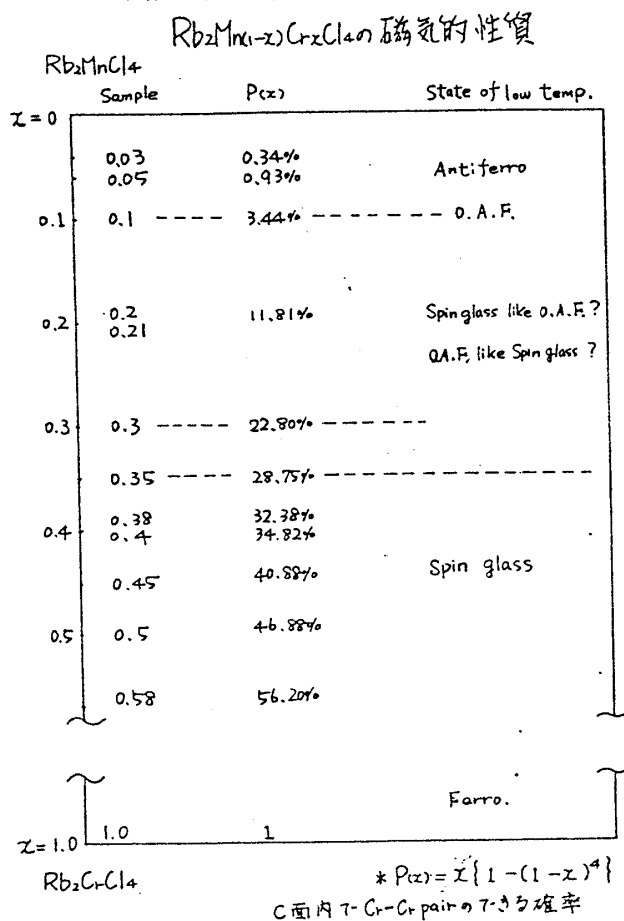


Fig. 48b

る状態を示した。

以上  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の中間濃度付近の低温において、スピングラス状態が実現していることが、ほぼ明らかになった。これは、site model 絶縁体スピングラスにおける最初の実験例である。しかし、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  においては、交換相互作用が競合するばかりでなく、異方性も競合しているので、これらを理論的に解明するには、従来のスピングラスに O. A. F の考え方もとり入れなければならないものと思う。

## 5-2 スピングラス状態への転移

さて次に、スピングラス状態が熱力学的に平衡な相であるかどうかということが問題になると思うが、§ 4-5 で述べた  $T_f$  の  $f$  依存性についての実験結果はこのことに対する一つの足掛りになるものと思う。

§ 4-5 で述べた通り、少なくとも  $x=0.5$  付近においては、(4-1) 式 [Fulcher law]

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E}{T_f - T_0}$$

が成り立っていて、このことはスピングラスへの転移はガラス転移であると考えるのが、一番自然であるような気がする。このような立場に立てば、スピングラス状態は一種の緩和現象であり、熱力学的に平衡な相とは言えない。実際、今まで確立されているところの熱力学に従えば、相転移はなんらかの物理量に、それと共役な物理量の変化に対して不連続が生じなければならないが、現在まで発表された種々のスピングラスの実験結果の中にはわずかに  $\chi_2$  の発散等が報告されているにすぎない。

しかし、このような物理量の不連続をもって相転移と定義するのが、自然を記述する最も本質的な方法であるとは限らない。そこで仮に、系の固有時間の発散をもって相転移と定義すれば、今まで一般に相転移と思われていたものも含め、スピングラス状態への転移もまた相転移と考えることができるのではないかと思う。(4-1) 式で  $E$  を小さな値にすると  $T = T_0$  において非常にシャープに  $\tau$  が発散し (Fig. 49 参照)、このことは今まで一般に言われている相転移に対応しているものと思われる。したがって、このような立場に立てば、スピングラスの特徴は、 $E$  の値が非常に大きいことが本質的なことであり、このことがシャープな相転移をもたらさない理由なのであると考えることができる。(Fig. 50 参照) このことはまた、 $E$  の大きさがフラストレーションの度合いのような意味合いを持つことを示唆している。例えば、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  においては、pure の  $\text{Rb}_2\text{MnCl}_4$  の  $E$  は非常に小さく、従って反強磁性へシャープな相転移を起こすが、Cr 濃度が増えるにしたがって、フラストレーションの度合い

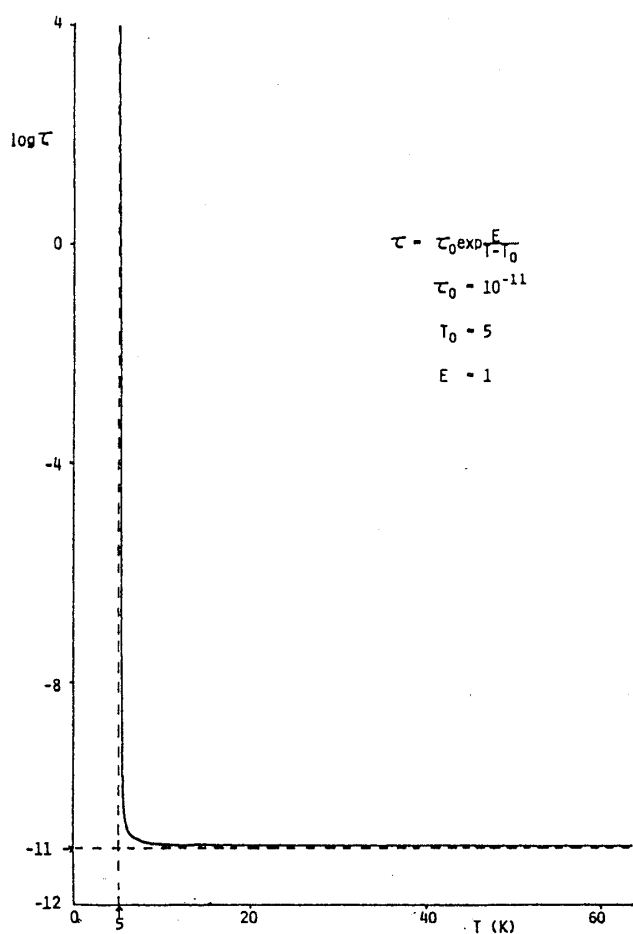


Fig. 49

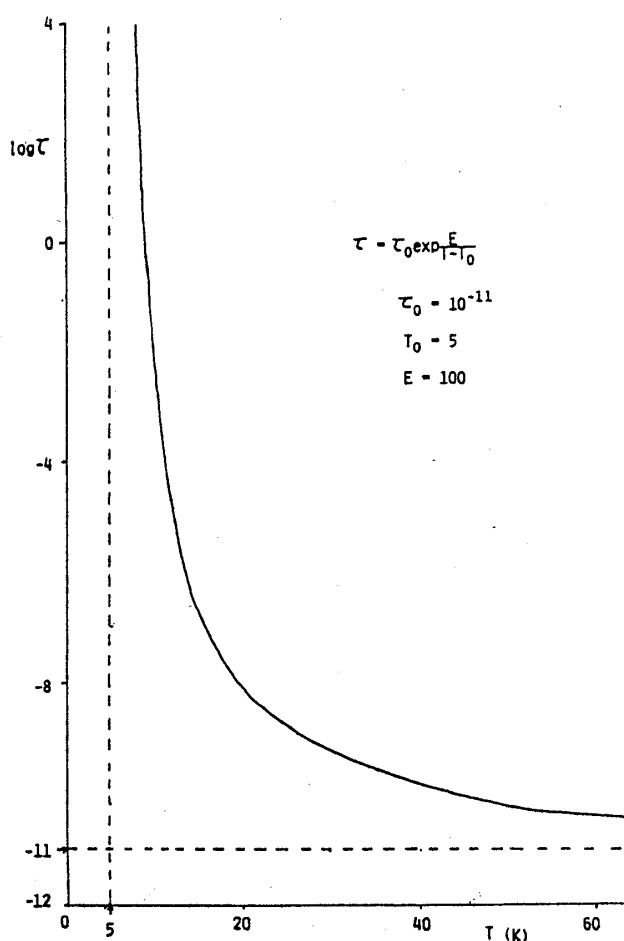


Fig. 50

が大きくなり、(もちろん中間濃度付近に上限があるが)、それにつれて  $E$  も大きくなるものと考えることができる。実際、 $x = 0.4$  における  $E$  は約 90 で、 $x = 0.5$  における  $E$  は約 120 と求められている。また Tholence の論文に報告されている金属スピングラスの  $\text{CuMn}$  については、 $\text{Mn}$  濃度が 3.3 % のときの  $E$  が 40 で、4.6 % のときが 59、8 % のときが 71、絶縁体スピングラスの  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  については、 $\text{Eu}$  濃度が 10 % のとき 4.5 で、20 % のときが 11.4、40 % のときが 13.9 となっていて、<sup>19)</sup> これらの濃度によって  $E$  が大きくなる傾向は、濃度が増えるに従ってフラストレーションの度合いが大きくなっていくことに対応していると考えられる。(Table 5 参照)

以上のように、スピングラスの特徴が緩和時間の非常に長いことであるというのは、1975 年の Edwards と Anderson の論文<sup>1)</sup> においても指摘されており、それゆえ彼らはオーダーパラメーターとして、座標  $r$  での長時間平均  $q = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \sigma_r(0) \sigma_r(t) \rangle_T \rangle_{av}$  を導入したのだと思う。しかし、この量を実際に計算するのは大変なので、彼らはレプリカ法によってオーダーパラメーター  $q_{EA}$  を  $q_{EA} = \lim_{n \rightarrow 0} \langle \sigma_j^\alpha \sigma_j^\beta \rangle$ , ( $\alpha \neq \beta$ ) と定義した。しかし、これには時間  $t$

Table 5

CuMn	( $x$ )	3.3 %	4.6 %	8 %	
	( $E$ )	40	59	71	
	( $T_0$ )	18.4	25.5	36.5	
AuFe	( $x$ )	10 %			
	( $E$ )	81			
	( $T_0$ )	29.1			
Eu <sub><math>x</math></sub> Sr <sub>1-<math>x</math></sub> S	( $x$ )	10 %	25 %	30 %	40 %
	( $E$ )	4.5	9.0	9.9	13.9
	( $T_0$ )	0.09	0.71	1.00	1.35
Rb <sub>2</sub> Mn <sub>(1-<math>x</math>)</sub> Cr <sub><math>x</math></sub> Cl <sub>4</sub>	( $x$ )	40 %	50		
	( $E$ )	90	120		
	( $T_0$ )	2	5		
La <sub>1-<math>x</math></sub> Gd <sub><math>x</math></sub> Al <sub>2</sub>	( $x$ )	—			
	( $E$ )	4.6			
	( $T_0$ )	0			

が欠如しているのである。その後の GLP 理論<sup>2)</sup>や ROP 理論<sup>3)</sup>においても、やはりオーダーパラメーターには  $t$  が含まれていない。したがって、これらのオーダーパラメーターによって与えられる磁化 ( $M$ )，帯磁率 ( $\chi$ )，比熱 ( $C$ ) 等は、スピングラスにとって何の意味を持つのか、あるいは実験によって求められる物理量とどんな関係があるのかを考えなおさなければならないと思う。一般に実験によって求められる物理量は、ある時間における平均量の意味合いがある。例えば 200 Hz の交流法で測定した帯磁率は  $5 \times 10^{-3}$  秒の周期で磁場をかけ、それに対する response をみているのであるが、これはまた  $5 \times 10^{-3}$  秒の間に磁化される割合、つまり  $5 \times 10^{-3}$  秒の時間平均値をみていることになる。このように考えると、スピングラスのような非常に緩和時間の長い状態が実現する系に対する測定量というのは、その測定時間を付記しなければ意味のないものである。なぜならば、pure 系における系の固有時間 ( $\tau$ ) は非常にシャープに発散するので、どのような測定時間で測定しようともほぼ同じ転移温度が得られるが、スピングラスにおける  $\tau$  は非常に緩慢に発散するため、測定時間によって異なった転移温度が得られるからである。このことは、前述の Fig. 49 と Fig. 50 において、異なった  $\tau$  のところに定規を水平に当てて曲線とぶつかったところの温度を読めばわかりやすいと思う。したがって、本来 pure 系においても、スピングラスにおいても、無限時間で測定した物理量によ

って、相転移は論じられなければならないのであるが、pure 系においてはほとんど差がないので、今までこの測定時間についての議論がなかったものと思う。

このように考えていくと、相転移を系の固有時間の発散で定義することの方がより一般的であるように思える。したがって理論的には、Edwards と Anderson が最初に導入したオーダーパラメーターのような時間を含むパラメーター  $q(t)$  を定義し、オーダーパラメーター  $q = \lim_{t \rightarrow \infty} q(t)$  あるいは  $q(t)$  によって導かれる物理量  $Q = \lim_{t \rightarrow \infty} Q(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} Q\{q(t)\}$  で相転移を論じなければならない。また実験的には、測定量  $Q(t)$  の  $t$  を明らかにし、測定時間  $t$  におけるという限定条件のもとでの状態をみているのだという認識が必要であろう。したがって実験的に相転移を論じるためには、 $Q = \lim_{t \rightarrow \infty} Q(t)$  の異常や、 $\tau$  の発散を観測しなければならない。

このように  $\tau$  の発散をもってスピングラス状態を定義すれば、これは熱力学的に平衡な相であると言える。ただスピングラスへの転移は前述したように緩和現象をとまなう ( $E$  が大きい) ものなので、我々は幻惑させられてきた。200 Hz の交流法で測定した帯磁率の温度依存性にカスプが観測されると、そのピークの温度以下でスピングラス状態が実現されていると考えがちだったのである。しかし、これは緩和現象の一経過点を見ているにすぎなく、何ら転移温度を観測したことにはならないのである。

このような立場に立てば、今までスピングラスと思われていたもののなかには相転移をするものもあればしないもの (これは、このような立場においてはスピングラスと呼べない) もある。例えば、 $\text{CuMn}$ 、 $\text{AuFe}$ 、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$  等は有限温度で  $\tau$  が発散し、相転移を起こすが、 $\text{La}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Al}_2$  は相転移を起さない。(Table 5 参照)

§ 4-5 で、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の少なくとも  $x=0.5$  においては、(4-1) 式  $\tau = \tau_0 \exp\{E/(T_f - T_0)\}$  が成り立っていることを報告した。最近行なわれたこの  $x=0.5$  の試料に対して 9 GHz での ESR の測定によって求められた  $T_f$  は約 68 K<sup>22)</sup> で、帯磁率測定で求めた  $T_f$  よりも非常に高温側にずれている。(この値を帯磁率で求めた  $T_f$  と共に Fig. 51 に示す。) しかし、このことは系の固有時間が (4-1) 式に従うとすれば説明することができ、やはり、 $T_0 \sim 5\text{K}$  で  $\tau$  が発散する。(Fig. 51 参照) したがって、 $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の少なくとも  $x=0.5$  付近の低温においては熱力学的に平衡な相であるスピングラス状態が実現しているものと考えられる。(Fig. 52 に、このような考え方に従って決めた相図と各測定時間における  $T_f$  を示す。)

以上、§ 5-1 において  $\text{Rb}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Cr}_x\text{Cl}_4$  の中間濃度付近の低温でスピングラス状態が実現していることを示し、§ 5-2 においてこのスピングラス状態は系の固有時間の発散をもつ



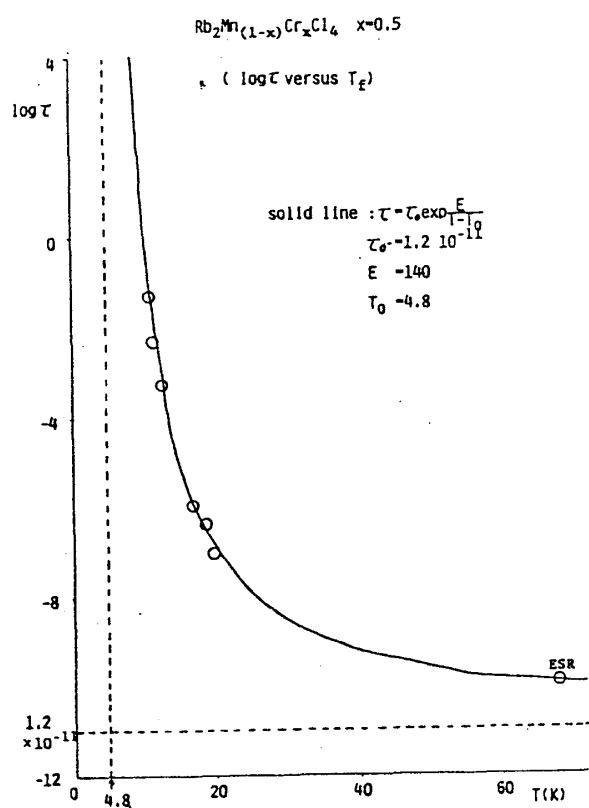


Fig. 51

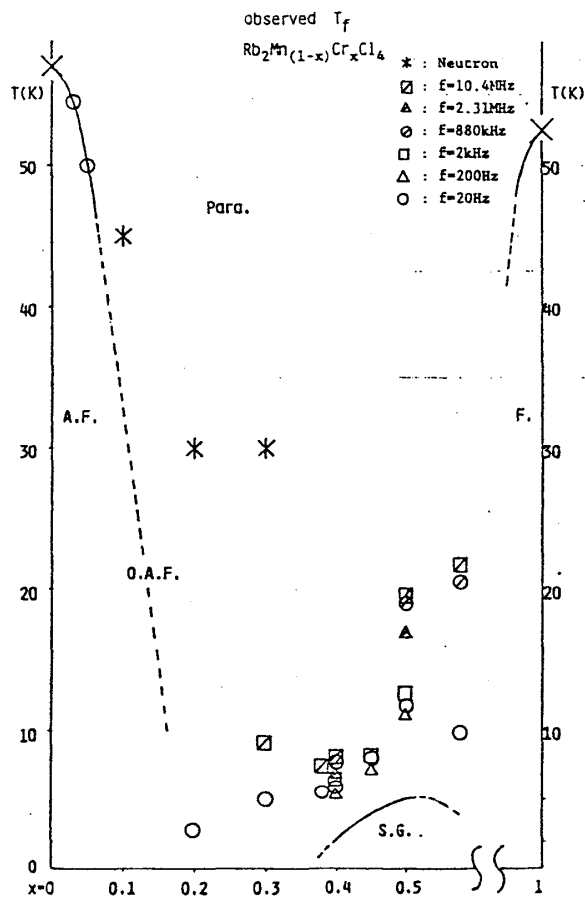


Fig. 52

てすれば熱力学的に平衡な相であることを論じた。しかし、このような概念が妥当であるかどうかについては、さらに理論的・実験的研究が必要であろうと思う。

## 謝 辞

この一連の研究を行なうに当って、以下の方々に大変お世話になりました。

研究全般にわたって 勝又紘一先生、有意義な議論・助言については、現在長崎教育大学の谷本光穂先生、理論的な面についての議論・助言については北海道大学理学部 高山一先生、中性子回折では 東京大学物性研究所 平川金四郎先生、吉沢英樹氏、さらに実験装置製作に当っては 応用電気研究所工作部機械工作室 樺島年保氏・長谷川慶治氏、瀬川鉄逸氏、ガラス工作室 三浦茂氏、黒田紀夫氏、液体ヘリウム、液体窒素の供給では北海道大学理学部液化センター 桜勝己氏、工藤忠行氏。皆様の御厚意に対しここに厚く御礼申し上げます。

## REFERENCES

- 1) S. F. Edwards & P. W. Anderson : J. Phys. **F5** (1975) 965.
- 2) F. Matsubara & M. Sakata : Prog. Theor. Phys. **55** (1976) 672.  
S. Katsura : Prog. Theor. Phys. **55** (1976) 1049.
- 3) Y. Ueno & T. Oguchi : J. Phys. Soc. Jpn. **40** (1976) 1513.  
T. Oguchi & Y. Ueno : J. Phys. Soc. Jpn. **46** (1979) 729.
- 4) H. Maletta & P. Covert : Phys. Rev. Lett. **42** (1979) 108.  
H. Maletta & W. Felsch : Phys. Rev. **B20** (1979) 1245.
- 5) K. Katsumata, T. Nire, M. Tanimoto & H. Yoshizawa : Phys. Rev. **B24** (1981) No. 11.
- 6) H. T. Witteveen : J. Solid State Chem. **11** (1974) 245.
- 7) A. K. Gregson, P. Day, D. H. Leech, M. J. Fair & W. E. Gardner : J. C. S. Dalton (1975) 1306.
- 8) B. Schröder, V. Wagner, N. Lehner & R. Geick : J. Phys. Colloq. **39** (1978) C6-753.
- 9) P.-A. Lingard, J. A.-Nielsen & M. T. Hutchings : J. Mag. Mag. Mat. **15-18** (1980) 343.
- 10) A. Epstein, E. Gurewitz, J. Makovsky & H. Shaked : Phys. Rev. **B2** (1970).
- 11) M. J. Fair, A. K. Gregson, P. Day, & M. T. Hutchings : Physica **86-88B** (1977) 657.
- 12) M. J. Fair, M. T. Hutchings, P. Day, R. Ghosh & P. J. Walker : J. Phys. **C11** (1978) L813.
- 13) M. T. Hutchings, M. J. Fair, P. Day & P. J. Walker : J. Phys. **C9** (1976) L55.
- 14) J. Makovsky, A. Zolkevitz & Z. H. Kalman : J. Crystal. Growth **11** (1971) 99.
- 15) G. Garton & P. J. Walker : J. Crystal Growth **33** (1976) 61.
- 16) G. Garton & P. J. Walker : J. Crystal Growth **36** (1976) 351.
- 17) K. Katsumata & M. Kobayashi : 固体物理 **13** (1978) 773.
- 18) See for Example, F. Matsubara & S. Inawashiro : J. Phys. Soc. Jpn. **42** (1977) 1529.
- 19) J. L. Tholence : Solid State Commun. **35** (1980) 113.
- 20) K. Katsumata : Private communication.
- 21) G. I. Fulcher : J. Am. Ceram. Soc. **8** (1925) 339 and 789.
- 22) M. Tanimoto & K. Katsumata : Private communication.